UNIVERSITÉ DE CAEN FACULTÉ DES SCIENCES

ANNÉE 1956 N° 21

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la FACULTÉ des SCIENCES de l'UNIVERSITÉ de CAEN

POUR OBTENIR

le titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ de CAEN

" mention SCIENCES "

PAR

Nicolas FALLABRINO

1re THÈSE :

MÉTALLURGIE DU PLOMB

2e THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

présentées et soutenues le Avril 1956

JURY :

M. MOREAU ..... *Président*

M. LE ROUX .....

Mme L. WALTER-LÉVY ..... *Examinateurs*

M. BACHELET .....

CAEN

IMPRIMERIE CAENNAISE

16-18, rue Froide

1956

UNIVERSITÉ DE CAEN FACULTÉ DES SCIENCES

ANNÉE 1956 N° 21

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la FACULTÉ des SCIENCES de l'UNIVERSITÉ de CAEN

POUR OBTENIR

le titre de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ de CAEN
" mention SCIENCES "

PAR

Nicolas FALLABRINO

1re THÈSE :

MÉTALLURGIE DU PLOMB

2e THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

présentées et soutenues le *Avril 1956*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

JURY :

M. MOREAU ..... *Président*
M. LE ROUX .....
Mme L. WALTER-LÉVY ..... *Examinateurs*
M. BACHELET .....

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546421_0039

PERSONNEL ENSEIGNANT

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

Doyen : ..... M. MOREAU

Assesseur : ..... M. LOZAC'H

MM.	MOREAU	Professeur (*Botanique*).
	DANGEARD	Professeur (*Géologie et Paléontologie*).
	SCHERER	Professeur (*Physique Générale et Minéralogie*).
	LOZAC'H	Professeur (*Chimie Générale*).
	APERY	Professeur (*Calcul différentiel et intégral*).
	PAILLOUX	Professeur (*Mécanique Rationnelle*).
	JACQUET	Professeur (*Microbiologie*).
	BOCQUET	Professeur (*Zoologie*).
	COLOMBANI	Professeur (*Physique*).
	LE ROUX	Professeur sans Chaire (*Physique Appliquée*).
Mme	WALTER-LEVY	Professeur sans Chaire (*Chimie*).
MM.	REY	Professeur sans Chaire (*Zoologie*).
	BACHELET	Maître de Conférences (*Chimie Générale*).
	VIALLE	Maître de Conférences (*Chimie Organique et Biologique*).
	COJAN	Maître de Conférences (*Physique*).
	SCHNELL	Maître de Conférences (*Botanique*)
	GRAFF	Maître de Conférences (*Chimie*).
	CAMPBELL	Maître de Conférences (*Mathématiques*).
	ROMANET	Maître de Conférences (*Chimie*).
	MALLIAVIN	Maître de Conférences (*Mathématiques*).
Mme	LE ROUX	Maître de Conférences Adjoint (*Zoologie*).
Mme	R. CHAUVENET	Chef de Travaux (*Chimie*).
MM.	MESLIN	Chef de Travaux (*Botanique*).
	PEREYN	Chef de Travaux (*Géologie*).
	MABBOUX-STROMBERG	Chef de Travaux (*Physique*).
	LEGRAND	Chef de Travaux (*Chimie*).
	SAUDRAY	Chef de Travaux (*Zoologie*).
	AVAN	Chef de Travaux (*Physique*).
Mlle	THIEULIN	Assistante (*Chimie*).
M.	MARIE	Assistant (*Physique*).
Mme	GHINEA	Assistante (*Mathématiques*).
MM.	DOGUET	Assistant (*Botanique*).
	HAMELIN	Assistant (*Physique*).
	BOULLARD	Assistant (*Botanique*).
Mme	STEEG	Assistante (*Microbiologie*).
Mlle	LEMAITRE	Assistante (*Géologie*).
Mme	BAUDUIN	Assistante (*Zoologie*).
MM.	SAUSSEY	Assistant (*Zoologie*).
	MOLLIER	Assistant (*Chimie*).

M. CAUCAL ..... Secrétaire Principal des Facultés.

A MON FILS

MÉTALLURGIE DU PLOMB

RAFFINAGE DU PLOMB

AU MOYEN D'UN NOUVEAU TYPE DE FOUR

I) Production du plomb d'œuvre en partant des minerais.

II) Raffinage et désargentation du plomb d'œuvre. Méthode par voie sèche.

III) Raffinage du plomb par le procédé Harris.

Production de plomb impur a partir des déchets, crasses, oxydes, plaques et fragments d'accumulateurs, et raffinage relatif par voie sèche.

V) Description d'un nouveau type de four, dit four laveur. Expériences effectuées.

VI) Emplois divers et avantages du four.

VII) Méthodes d'analyse suivies pour la détermination des impuretés du plomb.

VIII) Résumé et conclusions.

1) PRODUCTION DU PLOMB D'ŒUVRE EN PARTANT DES MINERAIS

Il est nécessaire d'examiner, avant de passer à la métallurgie proprement dite, la composition des minerais de plomb. Le plus important est la galène (PbS) qui à l'état pur renferme 87,5 % de Pb, mais qui du point de vue industriel a une teneur en Pb variable de 38 à 83 %.

Généralement il s'agit de produits enrichis par flottage ou par toute autre action mécanique, qui renferment un pourcentage plus ou moins abondant de gangue, et souvent d'autres sulfures métalliques comme la blende (ZnS) et la pyrite (FeS_2). La galène est souvent argentifère et contient l'Ag sous forme de Ag_2S. D'autres minerais comme l'anglésite (SO_4Pb) et la cérusite (CO_3Pb) ont peu d'importance au point de vue industriel.

Nous reportons quelques analyses effectuées sur divers minerais :

Pb	83,55	79,70	59,24	57,80	56,62	38,62
Zn	0,48	0,22	13,15	0,73	0,15	6,07
Ag. par tonne	—	250 gr.	6.200 gr.	407 gr.	1.409 gr.	2.225 gr.
As	0,03	—	—	0,05	0,10	0,44
Sb	—	0,16	0,72	1,04	0,14	0,74
Sn	—	—	—	—	—	0,10
Cu	—	0,20	0,15	0,88	0,20	0,15
Bi	—	—	—	—	—	traces
Cd	—	—	0,17	0,04	0,05	—
Fe	0,64	0,38	2,35	0,92	0,70	7,90
Ni, Co	—	—	—	traces	0,10	—
Al_2O_3	0,15	0,45	0,45	0,70	3,74	2,47
CaO	0,003	0,39	0,74	0,44	0,73	1,51
MgO	—	—	0,20			0,52
S	13,73	12,12	18,50	16,16	10,50	11,28
Gangue siliceuse	—	3,00	2,50	20,38	21,90	26,86
$BaSO_4$		—		—	0,40	—

L'extraction du plomb à partir de ces minerais se fait par voie sèche. Le plomb directement produit est appelé plomb d'œuvre; il est toujours souillé par les métaux étrangers contenus dans les minerais de départ et dans les matériaux employés pour le lit de fusion. Par suite il contiendra d'une manière générale : antimoine, arsenic, étain, cuivre, argent, fer, zinc, etc. Il devra donc nécessairement subir un raffinage avant son emploi. Nous nous occuperons des diagrammes binaires du plomb et de ses impuretés dans le but de mettre en évidence particulièrement l'influence que ces impuretés ont sur les propriétés physiques, mécaniques et de résistance à la corrosion.

Nous envisagerons les possibilités d'emploi industriel de plombs plus ou moins purs, et la séparation de l'impureté considérée.

Les diagrammes sont par ordre d'importance des impuretés les suivants :

Antimoine

Nous relevons sur le diagramme un eutectique à 13 % de Sb (246°). L'antimoine durcit le plomb, cet effet est déjà sensible à 0,25 % de Sb, Avec plus de 3 % de Sb le laminage à froid est impossible. La corrosion de l'acide sulfurique à chaud d'un alliage de plomb avec 0,2 % de Sb est déjà sensible.

Cuivre

La solubilité du cuivre dans le plomb à basse température est très petite. Nous avons un eutectique à 0,06 % de Cu, par suite un alliage refroidi lentement retiendra toujours une petite quantité de cuivre. Dans la pratique industrielle pour le raffinage il est donc important de fondre le plomb cuprifère très lentement à la température la plus basse, afin que le cuivre se concentre dans l'écume solide. En ce qui concerne la corrosion l'action de l'acide sulfurique à froid jusqu'à une teneur maximum de 0,2 % de Cu est sensiblement la même qu'avec le plomb pur, à 200° la résistance à la corrosion avec 0,1-0,2 % de Cu est plus grande que pour le plomb pur.

Le cuivre est néanmoins gênant quand le plomb est destiné à la production du cristal ou de la céruse.

Bismuth

Le bismuth rend le plomb cristallin. Le laminage est impossible au-dessus de 2 % de Bi. Cette impureté augmente la résistance du plomb à l'acide sulfurique à chaud, néanmoins elle est gênante pour la fabrication de la céruse. (Teneur admise 0,03 % Bi). Le

diagramme Pb — Bi nous montre un eutectique à 44 % de Pb fondant à 125°. On élimine partiellement le bismuth par le Pattinsonnage,, ou complètement par électrolyse (procédé Betts).

Fer

Le fer n'est pas soluble dans le plomb ; il le durcit lorsqu'il s'y trouve mélangé.

Argent

Le diagramme nous montre une miscibilité complète à l'état liquide et une non miscibilité à l'état solide.

L'eutectique est à 2,5 d'Ag et fond à 300°. Il n'existe pas de solutions solides entre ces deux métaux. Dans le plomb d'œuvre l'argent est donc sous forme d'eutectique, c'est pour cette raison que dans les lingots de plomb d'œuvre on le trouve irrégulièrement distribué.

L'argent et le plomb peuvent être séparés par cristallisation (Pattinsonnage). Dans cette opération on se sert justement de la formation de l'eutectique à 2,5 % d'Ag. Le plomb à haute température sépare l'argent des alliages de cuivre. Etant donné la facilité avec laquelle l'argent s'allie au zinc, on employe ce dernier pour l'extraction de l'argent du plomb argentifère (zingage).

Zinc

Le diagramme Pb-Zn indique un eutectique à 98,5 % de Pb qui fond à 317°. Pour une teneur plus élevée en zinc, il y a non miscibilité à l'état liquide pour une température inférieure à 950°, à une température supérieure le liquide est homogène. Le zinc rend le plomb dur, impossible à laminer, et facilement attaquable à l'acide sulfurique à froid.

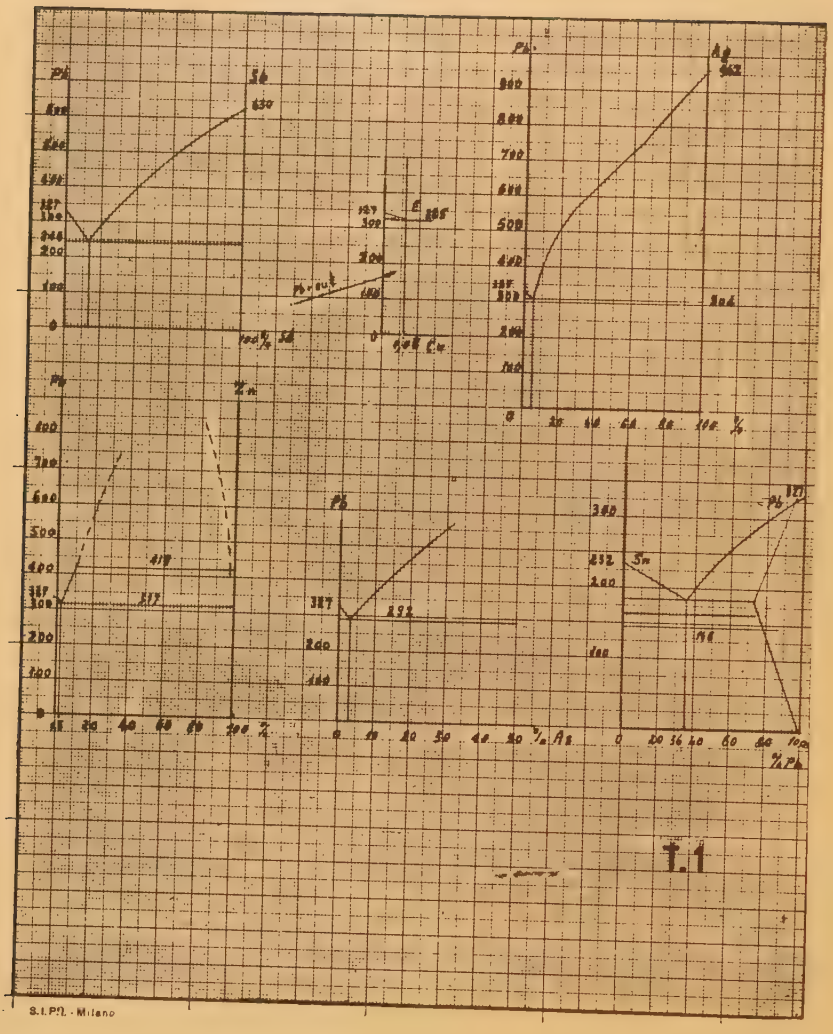
Arsenic

Le diagramme Pb-As nous montre un eutectique à 3 % d'As qui fond à 292°. La constitution des alliages Pb-As est analogue à celle de Pb-Ag et Pb-Sb. Au regard du plomb l'arsenic se comporte comme l'antimoine. Il est utile dans la fabrication des plombs de chasse (0,5 %) pour réaliser la sphéricité de gouttelettes (diminution de la tension superficielle).

Etain

Le diagramme Pb-Sn est complexe à cause de l'existence de point de transformation à l'état solide. L'eutectique contient 36 % de Pb et fond à 181°.

(Voir le tableau T 1)


Pb
Sb
Zn
Cu
Ag
As
T. 1
S.I.P.I. - Milano

Composés du plomb

Nous examinerons brièvement les composés du plomb intéressants du point de vue métallurgique.

Oxydes

Le plus important correspond à la formule PbO qui peut se présenter sous deux formes distinctes : le massicot et la litharge. Le premier est jaune, amorphe, il se produit en exposant le plomb fondu (température du rouge sombre) au contact de l'air. Si on élève la température au-delà du point de fusion de l'oxyde, le massicot se transforme en litharge (rouge) par refroidissement lent. La litharge fondue absorbe l'oxygène qui se libère au moment de la solidification Son point de fusion est de 882°, sa densité 9,36. C'est une base énergique qui attaque rapidement la silice des revêtements des fours pour former des silicates fusibles.

La litharge est réduite par le charbon à 600°, sa réduction par CO commence vers 180° en donnant le sous-oxyde Pb_2O puis Pb. Elle possède la propriété que nous examinerons de près par la suite, de former avec les alcalis des plombites et des plombates instables et décomposables même par les acides faibles comme l'acide carbonique.

Les autres oxydes sont : le peroxydePbO_2 ou oxyde puce, et le minium (rouge) Pb_3O_4 obtenu par une oxydation prolongée à l'air du massicot à 300°.

Silicates de plomb

La silice et l'oxyde de plomb s'allient en toutes proportions pour former des combinaisons chimiques, ou donner naissance à des solutions solides. Les silicates de plomb sont jaunes, mais peuvent être colorés par d'autres oxydes métalliques. Du point de vue métallurgique on traite par le fer qui au rouge vif décompose le silicate de plomb en libérant PbO qui est réduit par le carbone.

$$x\ PbO,\ y\ SiO_2 + Fe = x\ FeO,\ y\ SiO_2 + Pb$$

La chaux agit comme le fer et comme l'oxyde de fer, mais à température plus élevée.

L'action simultanée de l'oxyde ferreux de la chaux et du carbone permet d'opérer à plus basse température :

$$2\ PbO,\ SiO_2 + CaO + FeO + 2\ C = CaO,\ FeO,\ SiO_2 + 2\ Pb + 2\ CO$$

Sulfure

Son point de fusion est compris entre 935° et 1.100°. Il est isomorphe avec d'autres sulfures comme FeS, ZnS, Cu_2S, Ag_2S et forme avec ces sulfures des mattes plus ou moins fusibles appelées mattes plombeuses.

Au grillage le sulfure donne un mélange de PbO et $PbSO_4$.

Au-dessous de 450° on a principalement du sulfate, au dessus on a du PbO. Au-dessus de 750° on a les réactions :

$$2\ PbO + PbS = 3\ Pb + SO_2$$
$$PbSO_4 + PbS = 2\ Pb + 2\ SO_2$$

on obtient donc du plomb métallique avec formation d'anhydride sulfureux.

Le sulfure de plomb est partiellement décomposé par le fer :

$$PbS + Fe = FeS + Pb$$

une partie de PbS s'unit à FeS pour former une matte.

Les silicates ferreux décomposent aussi la galène en présence de charbon :

$$2\ PbS + 4\ FeO,\ SiO_2 + 2\ C = 2\ Pb + 2\ FeO,\ SiO_2 + 2\ FeS + 2\ CO$$

MÉTALLURGIE DU PLOMB

Les méthodes les plus employées pour l'extraction du plomb de la galène sont :

1) Méthode par grillage et réduction.
2) Par grillage et réaction.
3) Par précipitation.

Nous allons examiner ces divers procédés en détaillant le premier qui étant le plus économique est le plus employé.

1) Méthode par grillage et réduction

La première phase consiste dans le grillage qui transforme les sulfures en oxydes. Les sulfures réagissent avec l'oxygène dans l'ordre suivant : la pyrite FeS_2 brûle d'abord avec formation de SO_2 qui au contact de l'air se transforme en SO_3, $CuFeS_2$, Ag_2S, CuS, PbS, ZnS s'oxydent ensuite. Les sulfures de fer et de cuivre donnent FeO, Fe_2O_3 et CuO. Les sulfures de Pb et de Zn donnent de l'oxyde mais la présence de SO_3 permet la formation de sulfates. A température plus élevée les sulfates se décomposent dans l'ordre suivant : $(SO_4)_3Fe_2$, SO_4Fe, SO_4Cu, SO_4Ag_2, SO_4Zn, tandis que SO_4Pb reste intact.

Autrefois pour le grillage on employait le four à reverbère, le râblage était fait à la main, ensuite on a mécanisé ces fours avec un certain succès mais, le produit grillé contenait toujours une certaine quantité de soufre, pour avoir une teneur minimum de 3 % de soufre on avait une faible production et un haut prix de revient. Nous ne décrirons pas ces types de fours aujourd'hui abandonnés, néanmoins disons que ces fours étaient construits soit à sole inclinée, soit à double sole.

Dans les méthodes modernes le grillage est opéré par soufflage ou aspiration qui permet de griller le minerai à mort et de l'agglomérer sous forme poreuse et solide. Le grillage par soufflage présente l'avantage d'obtenir une meilleure oxydation des sulfures, un prix de revient très bas et un aggloméré solide qui permet d'augmenter la capacité des water-jackets avec une diminution de consommation de coke.

Les procédés de grillage par soufflage sont :

a) Le procédé HH (Huntington-Heberlein).

b) Le procédé Savelsberg.

c) Le procédé Carmichael Bradford.

Le procédé par aspiration le plus moderne est celui de :

Dwight et Lloyd.

Sans entrer dans le détail de ces divers procédés, nous énoncerons simplement les principes sur lesquels ils reposent. Le procédé HH fut employé à Pertusola (Italie) en 1896, et consiste à griller la galène mélangée avec du calcaire broyé, refroidir le mélange en le mouillant et souffler le produit dans des marmites.

Le procédé Savelsberg remplace le calcaire par le gypse. Dans ces procédés on diminue le dégagement de chaleur résultant de l'oxydation de PbS, par l'addition de calcaire ou de gypse. Ajoutons que le procédé Savelsberg ainsi que le procédé Carmichael-Bradford (qui utilise aussi le gypse) permet de récupérer SO_2 en vue de la fabrication de l'acide sulfurique, tandis que le procédé HH ainsi que l'emploi de la table Dwight Lloyd ne le permettent pas.

Les réactions probables qui se produisent dans les quatre procédés sont les suivantes :

$PbS + 3O = PbO + SO_2 + 99.866$ calories ;
$SO_2 + O = SO_3 + 22.040$ calories ;
$PbS + 4\ SO_3 = SO_4Pb + 4\ SO_2 + 104.940$ calories ;
$PbO + SO_3 = SO_4Pb + 73.000$ calories ;
$2\ PbO + SiO_2 = Si O_2, 2\ PbO + x$ calories ;
$2\ SO_4Pb + SiO_2 = SiO_2, 2\ PbO + 2\ SO_3$ (ou $SO_2 + O$).

Il faut opérer de façon que la chaleur dégagée se répartisse dans le temps, de manière à éviter que l'agglomération ait lieu avant la fin du grillage.

La préparation du lit de grillage doit aussi tenir compte du rapport entre l'oxygène des bases et des acides présents (SiO_2). Avec un rapport de 2, on a une bonne désulfuration mais une mauvaise agglomération, le contraire se produit lorsque l'indice est supérieur à 2.

Pour combattre l'excès de chaleur on mouille la charge, où bien l'on ajoute des matières diluantes qui ont surtout le rôle de subdiviser les sulfures et d'éviter aux grains de sulfures de brûler au contact les uns des autres.

Dans le procédé HH la matière diluante ajoutée est relativement faible puisque les sulfures subissent un grillage préalable, tandis que dans les procédés Savelsberg et Carmichaël le diluant est ajouté en bien plus grande quantité puisqu'on grille directement le minerai crû. Naturellement dans la préparation du lit on doit tenir compte de la dimension des grains. Si les concentrés sont trop fins il conviendra de les mélanger avec des concentrés plus gros. La dimension des grains des diluants a aussi son importance, elle est généralement plus grosse que celle des grains du minerai à traiter. Sans entrer dans le détail descriptif des fours et appareils employés pour le grillage, nous dirons que dans le procédé HH le grillage préalable ou primaire se fait au moyen des fours types Heberlein, Herreshoff ou Weage. Il s'agit de fours mécaniques à sole mobile. Le but est de diminuer la teneur en soufre d'environ 50 %, c'est-à-dire de porter le minerai à une teneur en soufre de 9-11 %.

Le minerai partiellement grillé contenant déjà les diluants, est ensuite passé au convertisseur ou dans les marmites de grillage, on souffle à faible pression (10 cm. d'eau), en évitant autant que possible que la température ne s'élève trop rapidement ; on termine l'opération avec une pression de vent de 60-70 cm. d'eau. Après refroidissement on passe au concassage du pain.

Dans le procédé Carmichaël-Bradford on mélange le concentré au gypse partiellement déshydraté, après avoir malaxé la pâte on forme des briquettes séchées que l'on traite dans des marmites de 4 tonnes. La réaction probable est la suivante :

$$6\ SO_4Ca + 6\ SiO_2 + 2\ PbS = 6\ SiO_3Ca + 8\ SO_2 + 2\ PbO$$

Le procédé Savelsberg est caractérisé par un mélange de concentrés crus avec 15-20 % de calcaire broyé et de silice.

La charge mouillée est traitée dans un convertisseur de forme sphérique de 8 tonnes.

Le procédé Dwight et Lloyd dérive du procédé HH. Industriellement il y a trois modèles d'appareils : le type à tambour, le type rectiligne et le type à table circulaire horizontale.

Les auteurs ont ainsi apporté un perfectionnement notable au procédé HH. Le type le plus en usage est l'appareil rectiligne.

On procède de la façon suivante : après avoir étendu la pâte sur une couche de 10 cm. d'épaisseur sur une grille mobile, on la fait passer sous un allumeur qui enflamme la partie supérieure, ensuite au-dessus d'une boîte fixe d'aspiration de façon à étendre

l'allumage à toute l'épaisseur, le gâteau obtenu est évacué et cassé mécaniquement sous la forme exigée pour le traitement au water-jacket. La deuxième phase comporte la fusion et réduction au four à cuve du minerai grillé. Les produits provenant du grillage sont de nature complexe, les combinaisons du plomb (oxydes, sulfures, sulfates) y sont mélangées à la gangue basique ou siliceuse, et aux oxydes, sulfures et sulfates d'autres métaux.

Il s'agit de constituer un lit de fusion avec des fondants appropriés et mélangés au coke pour obtenir des scories appauvries en plomb contenant tous les corps constituant le lit de fusion, y compris la matte et le speiss. La méthode du four à cuve ou water-jacket convient au traitement de tous les minerais.

Le plomb est libéré principalement par réduction et secondairement par réaction et précipitation. La réduction est produite par le carbone contenu dans le coke ajouté et par l'oxyde de carbone qui prend naissance soit par la réduction des oxydes, soit par oxydation du carbone due à l'air injecté, ou encore par réaction de CO_2 sur C au-dessus de 400°. La réaction :

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\ CO$$

étant reversible, les équilibres seront variables suivant la température, la composition des charges, etc...

Les réactions entre PbO, PbS, $PbSO_4$ donnent naissance au plomb métallique (voir méthode par réaction) ainsi que la décomposition de PbS par le fer (voir précipitation). Pour bien interpréter les réactions qui se passent dans un four à cuve, on doit distinguer quatre zones des tuyères au gueulard. Dans la partie supérieure on a une zone de 100 à 400° où la charge se déshydrate, ensuite vient une zone de 400-700° où les sulfates commencent à se dissocier tandis que le carbone et l'oxyde de carbone peuvent déjà réduire les oxydes et les sulfates :

$$PbO + C = Pb + CO$$
$$PbO + CO = Pb + CO_2$$
$$PbSO_4 + 4\ C = PbS + 4\ CO$$

il peut aussi y avoir réaction entre PbO, PbS, $PbSO_4$.

Plus bas il y a une troisième zone à 900° environ, où les réactions s'accentuent, le sulfate de calcium est réduit à l'état de sulfure et PbS est décomposé par Fe, lequel réduit aussi les arséniures, antimoniures résultant de la décomposition des arseniates et des antimoniates. Une partie de As et Sb s'en va dans les fumées, une partie forme de l'arséniure de fer qui retient le nickel et le cobalt en formant le speiss. Le CuO en présence de FeS se transforme en Cu_2S qui s'unit à FeS et à d'autres sulfures pour former la matte dont la densité est inférieure à celle du speiss et du plomb.

Enfin aux tuyères on atteint 1.200° et on obtient ainsi la décomposition des silicates de plomb, avec mise en liberté de plomb et formation de silicates ferreux et calciques :

$$2\ PbO,\ SiO_2 + FeO + CaO + 2\ C = 2\ Pb + (FeO,\ CaO)\ SiO_2 + 2\ CO$$

$$2\ PbO,\ SiO_2 + 2\ Fe = 2\ FeO,\ SiO_2 + 2\ Pb$$

Les bases qui forment la scorie peuvent être aussi MgO, Al_2O_3, ZnO, BaO.

Cette scorie doit avoir une densité assez faible (3,5), être suffisamment fluide, avoir une température de formation entre certaines limites et un indice de 1,5 $\left(\frac{\text{O de } SiO_2}{\text{O des bases}}\right)$

Les scories, à côté des silicates, peuvent aussi contenir des mélanges d'oxydes tels que Al_2O_3, ZnO, MgO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, etc., qui nuisent à leur fluidité.

Pour abaisser le point de fusion d'une scorie on recourt à l'addition de scories provenant d'une opération précédente. Considérant les scories comme des mélanges de monosilicates et de bisilicates, dérivant des acides ortho-silicique H_4SiO_4 et métasilicique H_2SiO_3 avec un indice respectivement de 1 et 2, on ajoutera des fondants pour réaliser un mélange intermédiaire de mono et sesquisilicate avec indice compris entre 1 et 1,5. Si la gangue du minerai grillé est acide on ajoutera des fondants basiques ferrugineux et calcaires, si elle est basique on utilisera de la silice ou des silicates acides.

Voici une composition normale des scories :

SiO_2	33,20	30,34	30,95	33,27	33,44
FeO	34,40	34,45	37,03	33,65	37,06
CaO	9,00	9,60	12,90	23,80	17,33
MgO	1,30	1,60	3,08	2,16	1,17
Al_2O_3	8,90	6,72	2,73	0,27	2,24
MnO	3,00	3,12	2,66	1,30	—
ZnO	5,30	10,00	4,85	3,00	6,60
BaO	—	—	0,75	—	—
Pb	0,92	1,94	0,80	0,88	0,65
Ag	32 gr. p.t.	55 gr.	20 gr.	25 gr.	25 gr.
S	1,60	2,00	2,15	0,37	0,62
Indices	1,06	0,97	1,03	1,10	1,12

Les fours employés sont dits water-jackets et sont caractérisés par des doubles parois en tôle refroidies par de l'eau. La forme de ces fours peut être rectangulaire ou circulaire : pour les petites productions on préfère cette dernière forme. La pression du vent varie de 20 à 50 m/m de mercure. Un certain progrès a été réalisé

par la mise en service du siphon d'Arents, situé sur le fond qui permet l'écoulement du plomb d'une façon continue. De grands avants-creusets permettent de décanter le mélange matte, speiss, scorie ; cette dernière étant plus légère surnage et se déverse dans des chariots appropriés, tandis que le speiss et la matte sont soutirés par le fond de l'avant-creuset. Densités en jeu : Pb 11, speiss 7, matte 5, scories 3,5.

Les dimensions de ces fours sont variables. Le produit principal qui s'écoule est le plomb d'œuvre brut, qui contient à côté d'autres métaux, les métaux précieux présents dans la charge. Il est coulé en lingots appelés saumons, pesant 40/50 kilos. Le titre moyen de ce plomb impur est 97 % en Pb et souvent 93-95 %.

Nous entrerons par la suite dans le détail en ce qui concerne la composition des plombs d'œuvre.

Le speiss arsenical dont il s'agit n'a généralement pas une composition bien définie. Celle-ci est en moyenne la suivante :

Fe = 60 %
As = 31 %
Pb = 1 %
S = 7 %
Cu = 0,5 %
Ag = 0,02 %
Divers = 0,48 %.

Souvent les speiss contiennent aussi du Ni et Co. Les fonderies de plomb ont intérêt à céder le speiss aux fonderies de cuivre qui le passent au convertisseur, le fer est scorifié par la silice, le plomb et l'antimoine sont volatilisés, tandis que les métaux précieux se concentrent dans le cuivre.

La matte est constituée par un mélange de sulfures de plomb, de fer et de cuivre, avec des parties métalliques.

La composition moyenne est la suivante :

Fe = 55 %
Pb = 15 %
Cu = 7 %
S = 23 %

elle contient en plus une quantité d'argent variable de 300 gr. à 1.200 gr. par tonne. Le traitement des mattes consiste à extraire l'argent par le plomb et à concentrer le cuivre dans une matte riche en cuivre, qui peut être ensuite traité directement.

2) Méthode par grillage et réaction

C'est une méthode ancienne, aujourd'hui presque abandonnée. L'opération a lieu dans un même four à réverbère en deux

phases : grillage et réaction. On ne peut traiter que des minerais très riches. Le minerai est étendu sur la sole du four de façon à former une couche de 10 cm. d'épaisseur, on chauffe de 500 à 600° dans une atmosphère oxydante et on transforme ainsi PbS partiellement en PbO et SO_4Pb.

Ensuite la température est portée à 800C° et l'on a les réactions suivantes :

I) $PbS + 2\ PbO = 3\ Pb + SO_2$ — 52.500 cal.
II) $PbS + SO_4Pb = 2\ Pb + 2\ SO_2$ — 97.380 cal.
(I) a lieu vers 720°. (II) vers 670°.

Il se produit aussi les réactions suivantes :

$$PbS + 2\ SO_4Pb = Pb + 2\ PbO + 3\ SO_2$$
$$PbS + 3\ SO_4Pb = 4\ PbO + 4\ SO_2$$

Cette deuxième phase de réaction doit être faite en atmosphère réductrice, il faut que la masse se maintienne à l'état pâteux.

Le plomb d'œuvre qui se forme s'écoule suivant la pente de la sole et se rassemble dans un bassin.

Généralement une seule opération n'est pas suffisante pour épuiser tout le plomb contenu dans le minerai, on effectue alors successivement plusieurs opérations identiques. Vers la fin la teneur en PbS est très faible par rapport à PbO et SO_4Pb, on procède alors à la réduction directe de ces deux derniers en ajoutant du charbon pulvérisé. Le plomb recueilli dans la première opération est plus riche en argent que celui obtenu à la fin. Les scories obtenues sont encore riches et il est avantageux de les traiter encore au water-jacket.

Le plomb métallique obtenu (plomb d'œuvre) est impur et devra être raffiné. Cette méthode ne peut être appliquée aux minerais qui contiennent plus de 4 % SiO_2, puisque ceux-ci forment des silicates complexes de plomb fusibles à basse température, qui restent dans les scories. La pratique de cette méthode était variable. Néanmoins tous les anciens ouvrages de métallurgie distinguaient trois procédés : carinthien, anglais et silésien. Citons encore le procédé au bas foyer, qui est un four très simple, composé d'un foyer entouré de trois murs, l'air nécessaire est envoyé par des tuyères pénétrant dans la masse. L'oxydation et la réduction ont lieu simultanément. Le bas foyer exige les mêmes minerais que le réverbère, mais la grosseur des grains doit être de dimension supérieure. Le plomb d'œuvre qui s'écoule par le trop-plein du foyer est recueilli dans une petite cuve située au-dessous du trop-plein.

Les scories sont encore riches en plomb et peuvent être traitées au water-jacket.

3) Méthode par précipitation

On décompose la galène à haute température par du fer métallique avec formation de plomb et de matte :

$$PbS + Fe = Pb + FeS$$

La matte se compose de FeS et PbS, c'est-à-dire que la totalité du plomb ne passe pas à l'état métallique. Cette matte exige des manipulations spéciales et oblige à travailler à haute température avec des pertes en plomb par volatisation, ce qui constitue un grave inconvénient ; par contre on a l'avantage de supprimer le grillage. Dans cette méthode la chaux agit favorablement en décomposant les silicates de plomb qui se forment et en régénérant le fer :

$$FeO, SiO_2 + CaO + C = CaO, SiO_2 + Fe + CO$$

Le sulfure d'argent est décomposé par le fer et par le plomb, une partie de l'Ag est dissous dans le plomb et une partie passe dans la matte. Cette méthode est très peu appliquée, elle peut se faire dans les fours à réverbère ou dans les fours soufflés. Elle peut s'appliquer aux minerais grillés en morceaux, en tas ou en stalles, c'est-à-dire incomplètement grillés, ces minerais ne doivent contenir que de faibles quantités d'antimoine et d'arsenic, car ces métaux sont déplacés par le fer et l'on obtient un plomb d'œuvre à titre très bas.

II) RAFFINAGE ET DÉSARGENTATION DU PLOMB D'ŒUVRE

MÉTHODE PAR VOIE SÈCHE

Comme nous l'avons mentionné le plomb produit par toutes les méthodes décrites, avant d'être livré au commerce, doit être désargenté et raffiné. Voici quelques exemples de composition du plomb d'œuvre :

Pb	96,40	98,47	98,10	99,27
Ag en gr. par tonne..	1.580	1.900	815	300
Au en gr. par tonne..	—	—	0,5	4
Cu	0,25	0,12	0,18	0,07
Sb	1,74	0,54	0,12	0,32
As	0,76	0,65	0,33	0,05
Fe	0,08	0,009	0,04	0,02
Ni et Co	0,003	0,002	—	0,005
Bi	0,02	0,016	—	—
Sn	0,10	0,09	—	—
Zn	0,006	0,003	0,007	—
S	0,03	—	0,08	0,06

La désargentation est avantageuse non seulement par le fait qu'elle conduit à un plomb très pur mais, aussi pour l'argent récupéré. L'argent peut être séparé du plomb par coupellation, c'est-à-dire par une fusion oxydante qui transforme le plomb en oxyde et laisse l'argent inaltéré. Préalablement on doit enrichir le plomb le plus possible en argent, pour éviter d'avoir à oxyder de grandes masses de plomb. Les procédés qui permettent d'atteindre ce but sont : le procédé par zingage, basé sur la propriété du zinc de s'allier à l'argent et de former un alliage à plus haut point de fusion, et le pattinsonnage (Patttinson) qui repose sur la possibilité de séparer le plomb de l'argent par cristallisation. Le premier procédé (zingage ou procédé Parkes) est plus employé. Ajoutons que le plomb peut être aussi désargenté par voie électrolytique (procédé Betts).

1) Raffination et zingage (procédé Parkes)

Le plomb et le zinc se mélangent partiellement jusqu'à 935°, c'est seulement au-dessus de cette température que le mélange des deux métaux est complet. D'après la courbe à 500°, la couche supérieure est formée par 97 % de Zn et 3 % de Pb. Si le plomb est argentifère, l'argent, plus soluble dans le zinc que dans le plomb, se rassemble dans cette couche. Si on renouvelle l'opération deux ou trois fois, on finit par enlever complètement l'argent. La quantité de zinc qui intervient varie suivant la quantité d'argent et en moyenne elle représente 1-1,5 % du poids du plomb. L'alliage qui se forme est $Ag_2\ Zn_3$ qui se solidifie à 665°. Du point de vue pratique on opère en laissant refroidir la masse entre chaque addition de zinc, pour permettre à la couche zinc-argent de se rassembler à la surface. On enlève ensuite cette croûte qui par la suite est soumise à un ressuage pour éliminer le plus possible le plomb. Ces croûtes portent le nom d'écumes de zinc. Une partie du zinc reste dissoute dans le plomb restant soit : 0,6 % à 350°, 0,7 % à 400°, 3 % à 650°.

Les divers éléments étrangers contenus dans le plomb d'œuvre, se comportent avec le zinc de la façon suivante :

L'or forme trois alliages AuZn (point de solidification 744°), $Au_3\ Zn_5$ (p. s. 651°), $AuZn_8$ (p. s. 490°). Les deux premiers de points de solidification élevés permettent le passage de l'or dans les écumes zincifères. Le platine et le palladium se comportent comme l'or. Le tellure forme un alliage Te Zn et passe dans les écumes. Le cuivre produit l'alliage Cu_2Zn_3 (p. s. 830°). Par ce fait il passe dans le zinc avant l'argent. L'arsenic ne s'allie pas au zinc, mais joue un rôle nuisible sur la formation d'alliages d'autres métaux avec le zinc. Il est donc nécessaire d'éliminer cet élément avant la désargentation. L'antimoine forme un composé défini avec le zinc : $Zn_3\ Sb_2$ (p. s. 566°), il forme en outre deux eutectiques avec 2,5 % Sb (p. s. 412°) et 81 % Sb (p. s. 505°). Ces eutectiques contrarient le passage de Sb dans les écumes zincifères. Dans la plupart des cas cet élément est éliminé avant la désargentation. L'étain forme avec Zn un mélange eutectique se solidifiant à 198°, il reste dans le plomb mais empêche la séparation nette des écumes argentifères. Il est éliminé préalablement à la désargentation par oxydation. Le bismuth est peu soluble dans le zinc et il reste dans le plomb jusqu'à la fin de la désargentation. Le nickel et le cobalt passent dans les écumes zincifères puisqu'ils s'unissent au zinc pour former les alliages $NiZn_3$ et $CoZn_4$ se solidifiant respectivement à 876° et 873°.

Le cadmium reste dissous dans le plomb puisque l'eutectique qu'il forme avec le zinc a un point de solidification de 270°. Le

fer forme avec le zinc deux alliages à points de solidification élevés $FeZn_7$ (662°), $FeZn_8$ (770°) et donne une solution solide à 0,7 % de Fe. Ces faits expliquent le passage du fer dans les écumes.

Certains éléments sont donc nuisibles à la désargentation et exigent un surcroît de consommation de zinc ; il est donc indispensable de les éliminer avant la désargentation, d'autres éléments comme l'antimoine et le cadmium ne sont pas nuisibles mais sont éliminés en même temps que les premiers. Le plomb qui passera à la désargentation sera déjà un produit assez pur, lorsqu'on aura enlevé les traces restantes de zinc en excès dans le plomb.

Ce dernier raffinage permettra ainsi d'éliminer les dernières traces des autres impuretés encore présentes dans le plomb.

Dans la métallurgie classique ces opérations ont lieu dans l'ordre suivant : raffinage par voie sèche du plomb d'œuvre ; désargentation du plomb raffiné ; raffinage complémentaire et enlèvement du zinc en excès dans le plomb désargenté ; traitement des écumes argentifères pour la préparation du plomb riche à coupeller. Les éléments qui entrent en jeu dans le raffinage par voie sèche sont : cuivre, arsenic, étain, antimoine, bismuth, fer, nickel, cobalt. Certains (cuivre) forment avec le plomb des solutions grâce à la haute température, d'autres restent unis même à basse température. Les premiers seront partiellement éliminés par liquation à température la plus basse possible, les seconds seront oxydés par l'air, enfin les métaux précieux resteront dans le plomb. Pour éliminer le cuivre étant donné sa faible solubilité dans le plomb on maintient pendant un certain temps le bain à basse température afin de permettre au cuivre de se porter à la surface à l'état d'écumes cuprifères que l'on enlève. Ces dernières contiennent aussi presque tout le nickel et le cobalt et une partie de l'arsenic. Une fusion oxydante permettra d'éliminer ensuite l'étain, l'antimoine, le zinc et le fer, ces éléments ayant plus d'affinité pour l'oxygène que le plomb. Le bismuth n'est pas oxydé, tandis que l'argent et l'or restent dans le plomb.

Les agents oxydants sont l'air soufflé et la vapeur d'eau.

Il convient de dire que le bismuth ne peut être éliminé du plomb que si on applique à la désargentation le procédé de Pattinsonnage, d'autre part les minerais de plomb contenant le bismuth sont rares. Une petite teneur en bismuth n'a pas d'inconvénient en ce qui concerne la malléabilité, elle est nuisible dans le cas où le plomb est employé pour la fabrication de la céruse ou du cristal. L'ordre des opérations de raffinage par voie sèche est le suivant : on passe le plomb produit par le four à water-jacket dans un four à réverbère, dont la capacité varie de 20 à 300

tonnes suivant l'importance de l'installation et qui est chauffé à l'huile lourde ou à la houille. Deux tuyères à côté du foyer permettent d'injecter de l'air sur le bain pour activer l'oxydation.

Le plomb étant fondu, on laisse s'abaisser la température permettant ainsi aux écumes cuprifères de se porter à la surface ; ces écumes sont ensuite évacuées par les portes de travail du four.

Exemples de composition d'écumes cuprifères :

Pb + PbO	85,50	Pb + PbO	94,96
Cu	9,30	Cu	2,04
Sb	2,10	Sb	0,88
Ag	346 gr. par t.	Ag	1.200 gr. par t.
		Le plomb dont proviennent ces écumes renfermait 0,34 p. 100 Cu.	

On élève ensuite la température et on commence à injecter de l'air par les tuyères, pour hâter l'oxydation des impuretés.

L'étain s'oxyde le premier, en même temps qu'une partie de l'antimoine, et les oxydes formés qui se rassemblent sur la surface du bain sont enlevés, le zinc et le fer sont en partie oxydés et passent dans les crasses stannifères.

Exemple de composition des crasses stannifères (abzüge) :

Pb	78,14	71,27
Sb	4,26	6,83
Sn	3,70	8,79
As	0,57	1,04
Fe	0,72	
Cu	0,21	
Zn	1,00	

On élève la température en continuant l'injection de l'air et on provoque la formation d'écumes contenant l'arsenic et le reste de l'antimoine.

Exemple de composition d'écumes antimoniées (abstrichs antimonieux) :

Pb	46,20	81,00
Sb	22,20	9,00
Sn	1,54	—
As	2,80	0,10
Fe	4,32	—
Zn	4,00	3,90
Cu	0,21	traces
Ag	10 gr. par t.	10 gr. par t.

Pour un plomb d'œuvre titrant 97 %, on arrive à une pureté de 99,5 %. Ces traitements sont très longs ; naturellement ils dépendent des impuretés présentes dans le plomb d'œuvre, néan-

moins en moyenne pour un titre de 97 % de Pb au départ, ils durent plus de 24 heures. Si le plomb d'œuvre à traiter est très cuivreux, il est préférable de se débarrasser de la majeure partie du cuivre par une liquation préalable au raffinage. Les fours de petite capacité, étant donné le temps considérable qu'il faut employer pour le raffinage ne sont pas à recommander, des fours d'une capacité de 100 tonnes donnent des résultats passables. Voici comment est réparti le temps sur un cycle de raffinage pour un four de 120 tonnes de capacité :

6 heures : chargement.
5 heures : fusion du plomb.
5 heures : liquation et formation d'écumes cuprifères.
30 heures : raffinage proprement dit.

46 heures : opération totale.

Le zingage pour la désargentation proprement dite, est effectué dans des chaudières en fonte ou en acier, ayant 1 mètre de profondeur environ et dont la capacité est variable suivant la masse à traiter (de 10 à 50 tonnes). La forme de ces chaudières est circulaire ou elliptique. Le plomb raffiné à la suite des opérations que nous avons décrites, est coulé en réunissant le trou de coulée du four de raffinage à la chaudière de désargentation au moyen d'une gouttière. On fait la première addition de zinc et on retire les premières écumes qui sont surtout cuprifères et pauvres en argent. L'opération (addition de zinc) est effectuée 2 ou 3 fois à intervalles réguliers. Afin de ne pas employer trop de zinc on fait parfois intervenir une partie des écumes argentifères produites précédemment et qui contiennent encore du zinc. La quantité de zinc à employer varie suivant la teneur en Ag dans le plomb et elle est fonction aussi du contenu en cuivre, nickel, etc.

Avec 1,5 % de zinc on arrive à désargenter des plombs qui contiennent 7.000 gr./tonne. En pratique cette opération s'accomplit de la façon suivante : on introduit dans la chaudière le zinc (le plus pur possible) sous forme de plaques, la répartition se fait par brassage mécanique au moyen d'un agitateur (agitateur Howard). La température du bain pendant l'addition et le brassage du zinc doit être maintenue entre 450-500°, c'est-à-dire au-dessus du point de fusion du zinc (418°).

On laisse ensuite tomber la température à 350°, pour permettre à l'alliage argentifère de se porter à la surface du bain et de se refroidir. Les écumes ainsi formées sont enlevées à l'aide d'un écumoire ou au moyen de la presse Howard qui les exprime au-dessus de la chaudière même et les débarrasse du plomb qui les imprègne.

On procède ensuite à une 2e opération de zingage en partant de 350° et en portant, après l'addition de zinc, la température à 500°, etc. ; c'est-à-dire que l'on effectue une suite d'opérations où la température varie de 350 à 500°.

Voici un exemple d'application du zingage :

Charge : 16 tonnes.

	Ag	Cu	Fe	As	Sb	Zn
Plomb d'œuvre chargé	1.100 gr.	0,0922	0,09	0,0125	0,8997	0
Après 1re addit. de 40 kg. de Zn	1.000 —	0,0533	0,0186	traces	0,8179	0,1333
Après 2e addit. de 40 kg. de Zn	840 —	0,0084	0,0189	0	0,8499	0,321
Après 3e addit. de 80 kg. de Zn	80 —	traces	0,0124	0	0,8169	0,601
Après 4e addit. de 20 kg. de Zn	5 —	traces	0,0166	0	0,8061	0,66
Zinc total	180 kg. = 1,125 p. 100 du poids du plomb.					

La désargentation achevée, il s'agira d'éliminer du bain le zinc en excès qui souille le plomb et les diverses impuretés encore présentes en faible quantité.

Comme nous l'avons vu déjà, le plomb à sa température de fusion dissout 0,6 % de zinc. Afin de nettoyer complètement le plomb, il faut recourir à un agent oxydant qui permettra d'éliminer le zinc sous forme d'oxyde ainsi que les autres impuretés encore présentes. L'agent oxydant peut être la vapeur d'eau qui est décomposée par le zinc :

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

ou le nitrate de sodium (voir le détail de ce procédé à la suite de l'exposé). Souvent, lorsque le plomb contient encore des petites quantités de cuivre, avant de commencer cette opération d'oxydation on introduit dans la chaudière du soufre en poudre, pour éliminer totalement le cuivre qui se porte ainsi à la surface sous forme de sulfure.

L'oxydation par la vapeur d'eau est produite au rouge sombre au moyen d'un tuyau qui introduit la vapeur d'eau par le fond. L'opération dure quelques heures. On interrompt le courant de vapeur d'eau à la fin de l'opération et on enlève à la surface du bain les écumes formées qui se composent d'oxydes de zinc et de plomb, de plomb métallique et de divers autres oxydes.

Exemple de composition des écumes :

Pb	55,80
Zn	17,07
Sb	4,90
As	0,87
Sn	0,88
Cu	0,17
Fe	5,12
Ag	105 gr. par tonne.

On effectue une deuxième opération en ouvrant cette fois les portes du chapiteau qui surmonte la chaudière pour donner accès à l'air et oxyder les dernières impuretés présentes. L'antimoine forme à nouveau des abstrichs qui se portent en surface et peuvent être enlevés. On obtient alors le plomb raffiné qui devra être moulé.

Exemples de composition de plomb raffiné :

Pb	99,9337	99,9557	99,9702	99,9853	99,9906	99,987
Ag	5 gr. p.t.	5 gr.	traces	9 gr.	8 gr.	5 gr.
As	0,011	0	0,009	0	0,0002	0
Sb	0,0017	0,0047	0,0137	0,0108	0,0016	0,002
Sn	0	0	0	0,0004	0	0,0003
Bi	0	0,033	0,0046	0	0,003	0,0011
Cd	0,001	traces	0	traces	0	0,0006
Cu	0,0324	0,0007	0	0	0,0017	0,0005
Ni et Co	0,0024	0,001	traces	0	0,0003	0
Fe	0,0072	0,0026	0,0039	0,0025	0,001	0,0004
Mn	0,001	0	0,0003	0	0	0
Zn	0,004	0,0018	traces	0,0001	0,0008	0,0002

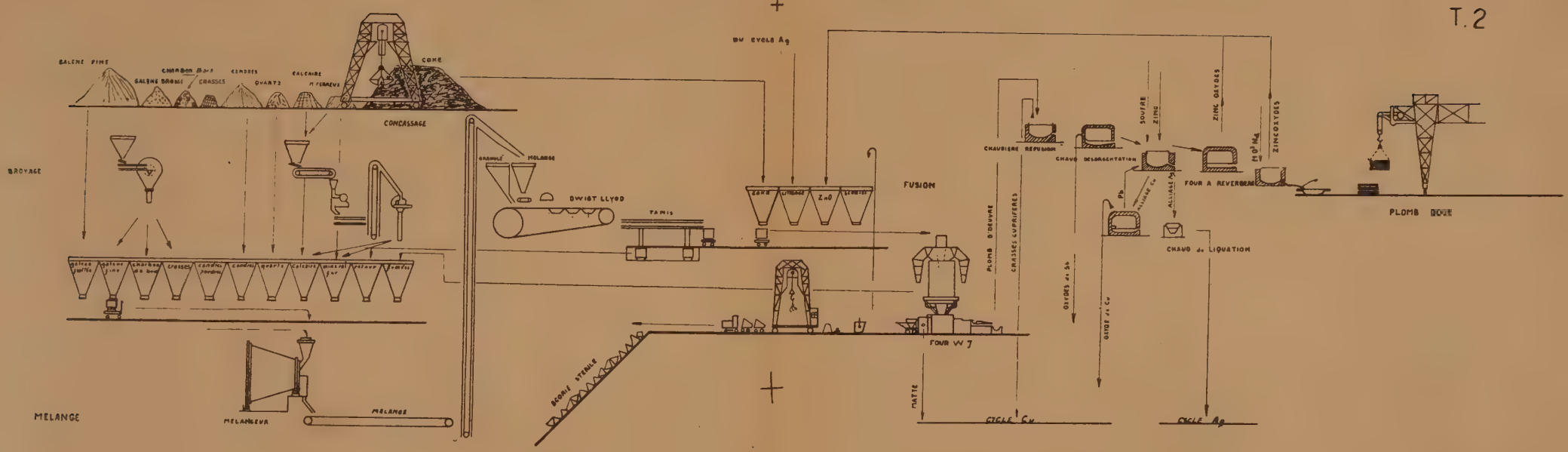
Nous ne décrirons pas le traitement des écumes argentifères, ni la coupellation de l'argent. Disons néanmoins que le travail consiste à débarrasser les écumes le plus possible du plomb qui les imprègne, et à éliminer le zinc par distillation dans le but de le récupérer et de le remettre en cycle. On arrive ainsi à un alliage Pb-Ag très riche en argent. Cet alliage est soumis à la

coupellation. Le principe est le suivant : on soumet l'alliage à un jet d'air, le plomb s'oxyde en PbO qui fond et peut être coulé par la sole du four, l'argent et éventuellement l'or, restent sur la sole. Une légère pellicule d'oxyde protège l'argent lorsque cette pellicule disparaît, l'argent apparaît. Cet argent brut est dit argent d'éclair, il sera ensuite raffiné par voie électrolytique. Le cycle de production et raffinage par voie sèche est représenté par les figures T .2, T. 3, T. 4, T. 5.

CYCLE DU PLOMB DOUX

VOIE SECHE

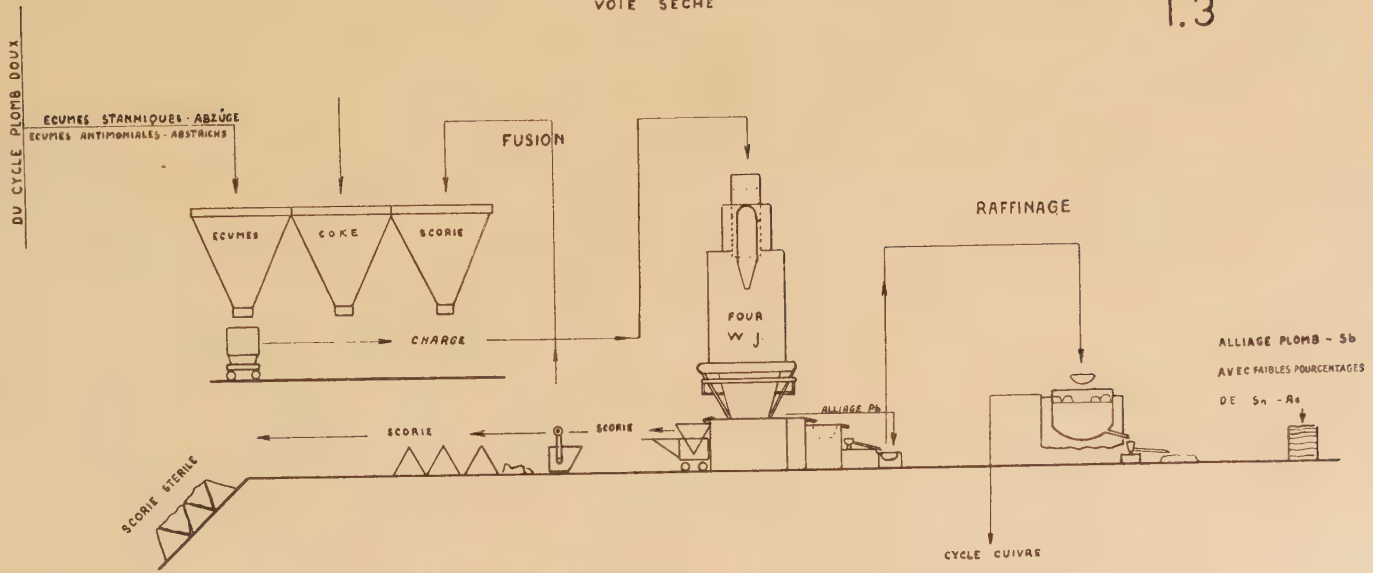
T. 2



CYCLE DE L'ANTIMOINE

VOIE SECHE

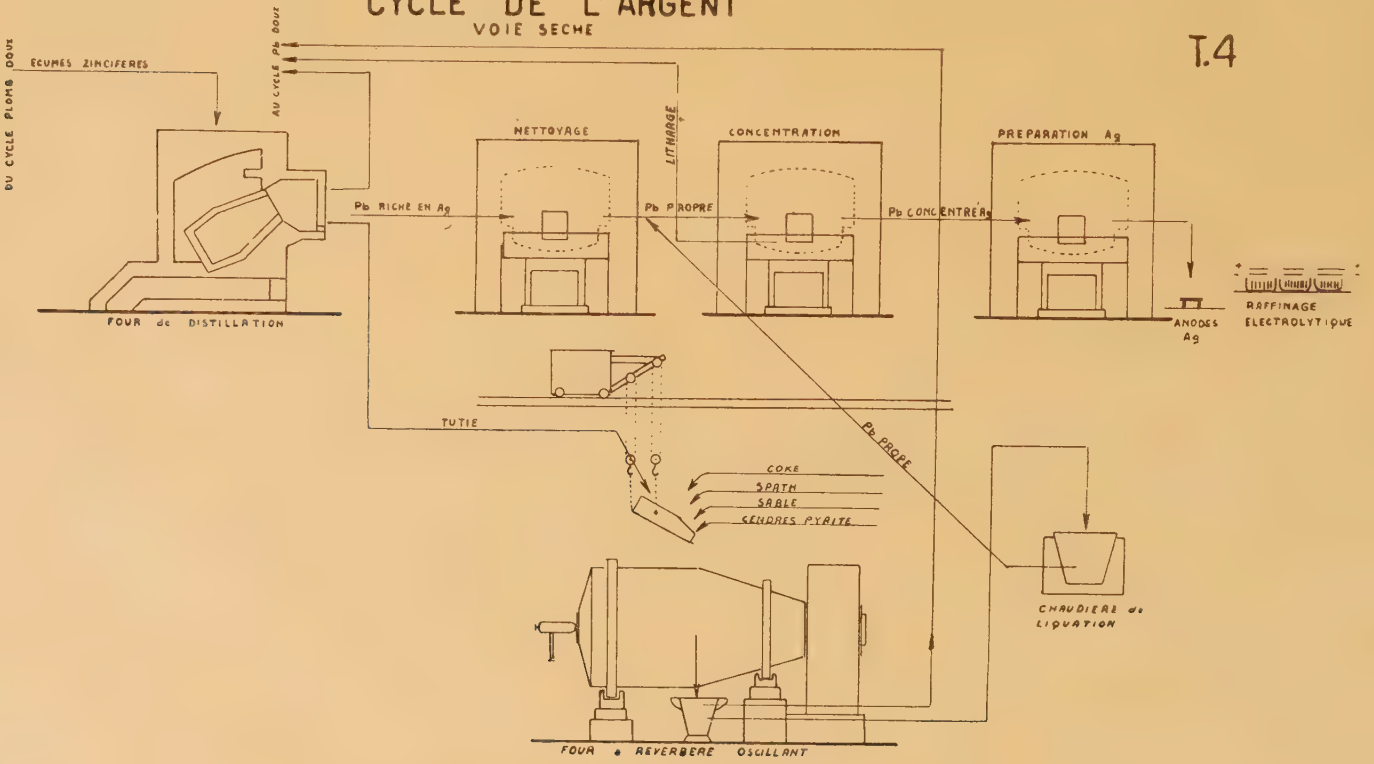
T.3



CYCLE DE L'ARGENT

VOIE SECHE

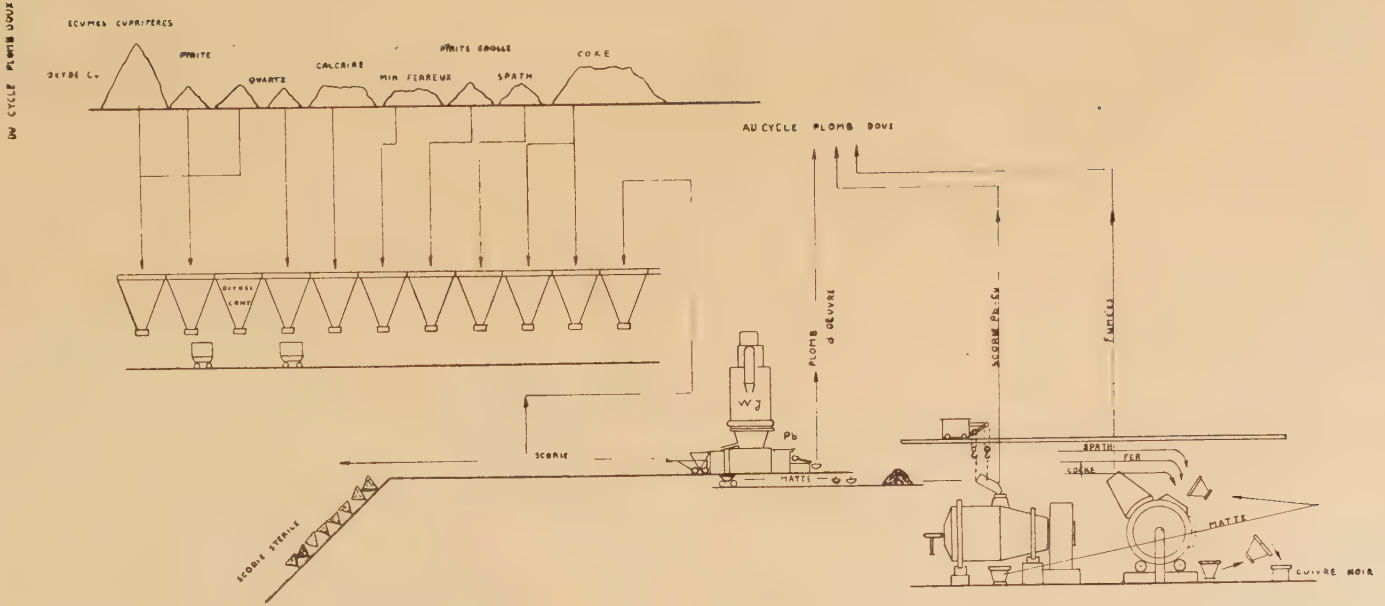
T.4



CYCLE DU CUIVRE

T 5

VOIE SECHE



2) Pattinsonnage et procédé électrolytique Betts

Le Pattinsonnage est beaucoup plus compliqué que le zingage et ne se justifie que dans le cas où en plus de l'argent on se trouve en présence de bismuth (cas assez rare) qui doit être éliminé.

Cette méthode est basée sur le fait que si l'on traite du plomb argentifère contenant moins de 2,5 % d'Ag et qu'on laisse refroidir lentement le bain il se produit une cristallisation du plomb appauvri en argent. La partie restant liquide est constituée par du plomb riche en argent. Une répétition de ces opérations permet d'avoir un plomb contenant à la fin 18/20 kg. d'Ag par tonne de plomb. Ces opérations sont d'autant plus difficiles que la teneur en Ag se rapproche de l'eutectique (2,5 % d'Ag). Les charges traitées varient de 10 à 20 tonnes. Naturellement les plombs soumis au pattinsonnage doivent contenir très peu d'impuretés, sinon la séparation des cristaux de la partie liquide est entravée. Le plomb d'œuvre sera donc préalablement raffiné par la méthode par voie sèche ; dans le plomb restant on aura tout l'argent et tout le bismuth qui ne peut être oxydé ni par l'oxygène ni par la vapeur d'eau. Ce bismuth se trouvera dans la solution liquide plomb-argent, tandis que le plomb cristallisé en sera exempt. Du point de vue économique, le Pattinsonnage a encore perdu de l'importance à la suite de la mise au point du procédé électrolytique Betts qui permet l'élimination totale du bismuth. La méthode employée par Betts est semblable à l'électrolyse du cuivre. L'anode est constituée par le plomb d'œuvre, la cathode par une feuille de plomb électrolytique. Le montage se fait en parallèle. l'électrolyte est constitué par un bain de fluosilicate de plomb (SiF_6Pb) et d'acide fluosilicique (SiF_6H_2).

Les impuretés de l'anode tombent au fond du bain y compris le bismuth, tandis que les cathodes sont refondues pour avoir du plomb raffiné en lingots. Du point de vue théorique SiF_6 va à l'anode, Pb à la cathode. L'ion SiF_6 se recombine à nouveau avec le plomb de l'anode pour reformer SiF_6Pb. En réalité la question n'est pas aussi simple, elle est compliquée par des réactions secondaires, les impuretés métalliques se comportent différemment suivant leur tension de dissociation ; l'étain, le zinc, le fer, le nickel entrent en solution tandis que le cuivre, l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, l'or et l'argent se déposent dans les boues. L'étain ayant un potentiel voisin de celui du plomb se dépose avec lui, ainsi que des traces d'antimoine. Il est donc important d'éliminer préalablement l'étain présent ; en plus, les anodes ne doivent pas contenir une grande quantité d'impuretés, généralement leur titre en plomb doit déjà être supérieur à 98 %.

L'électrolyte employé contient 7 % de Pb à l'état de $PbSiF_6$ et 5 % de SiF_6H_2 libre. Le fluosilicate est préparé par dissolution

du carbonate ou de l'oxyde de plomb dans SiF_6H_2. On ajoute au bain un colloïde (gélatine) pour avoir un dépôt compact et solide. L'électrolyte s'enrichit peu à peu en plomb et il faut le corriger en ajoutant de l'acide frais. Il est maintenu à une température de 35°, la densité du courant varie suivant les impuretés de l'anode entre 1,5-1,7 ampères par dm2. La tension entre anode et cathode est de 0,4-0,5 volts, théoriquement l'équivalent électrochimique du plomb étant 103,43, un ampère-heure doit transporter 3,857 kg., en pratique la quantité transportée correspond à 90 % de ce chiffre.

Voici dans un tableau la composition de l'anode et de la cathode :

	Pb	Sb	As	Bi	Ag
Plomb d'œuvre.. (anode)	98,00	1,000	0,1 à 0,2	0,15 à 0,12	0,3 à 0,5
Plomb raffiné .. (cathode)	99,99	0,003 à 0,004	0,001	0,002	0,001

Les boues recueillies contenant Cu, Sb, As, Bi, Cd, Au, Ag, Se et Te subissent un traitement particulier que nous ne décrirons pas. Ces deux procédés, répétons-le, ne sont guère appliqués qu'aux plombs bismuthifères. Le procédé Betts permet de récupérer le bismuth mais a le désavantage de coûter trop cher, et d'exiger les anodes de départ déjà assez pures.

Enfin Siemens et Halske ont substitué au fluosilicate de plomb un électrolyte formé d'une solution de perchlorate de plomb, contenant de l'acide perchlorique libre additionné d'un colloïde.

III) RAFFINAGE DU PLOMB PAR LE PROCÉDÉ HARRIS

Pour l'étude comparative que nous voulons faire, ce procédé de raffinage mérite une étude approfondie. Nous avons vu comment l'élimination des métaux nobles peut être faite ; celle du cuivre n'offre pas d'excessives difficultés, étant donné que la majeure partie passe dans les écumes pendant la ségrégation du plomb d'œuvre, le reste est enlevé par action de zinc pendant la désargentation, ou en utilisant la plus grande affinité du soufre au regard du cuivre. Les petites quantités de fer, nickel et cobalt sont facilement éliminées par oxydation au premier chauffage au rouge du plomb d'œuvre. Les difficultés que l'on rencontre dans le raffinage par voie sèche concernent les impuretés qui sont contenues dans le plomb d'œuvre en forts pourcentages. Nous avons vu que dans cette méthode il est possible d'éliminer l'étain, l'antimoine, l'arsenic et le zinc en se basant sur le fait que ces métaux ont une affinité pour l'oxygène supérieure à celle du plomb, mais que les écumess tannifères (abzüge) antimoniées (abstrichs) et zincifères entraînent avec elles de grandes quantités de plomb sous forme d'oxyde ou de métal. La différence d'affinité pour l'oxygène entre le plomb et ces diverses impuretés, n'est pas asesz grande pour permettre d'oxyder ces impuretés seules et laisser tout le plomb à l'état métallique. Dans la pratique on n'obtient à l'état raffiné que 85 % du plomb contenu dans le plomb d'œuvre, le reste passant dans les écumes des diverses opérations. La réduction de ces écumes ne donnent pas de métaux purs, mais des alliages complexes de plomb d'utilisation difficile. Ajoutons qu'une partie des métaux nobles passent dans les écumes et est perdue. Nous avons vu que l'emploi de la méthode de Parkes (zingage) lors de la désargentation laisse dans le plomb un minimum de 0,6 % de zinc qu'il s'agit d'éliminer, ce qui ne peut se faire par oxydation sans oxyder aussi une certaine quantité de plomb. On s'est soucié pendant longtemps d'éviter la formation de ces alliages complexes d'arsenic, d'étain, d'antimoine, de zinc et de plomb. F. Roderbourg a proposé d'enlever

le zinc en employant un mélange de $ZnCl_2$ + PbO lequel réagit sur le plomb dissous d'après l'équation :

$$Zn + PbO + ZnCl_2 = Zn + PbCl_2 + ZnO$$

et encore :

$$Zn + PbCl_2 + ZnO = ZnCl_2 + Pb + ZnO$$

On a aussi essayé l'emploi de sel marin, sans obtenir aucun avantage sur l'oxydation du plomb.

Tous ces procédés n'ont pas eu une application pratique convenable du point de vue économique. Plusieurs recherches avaient été faites dans le but d'éliminer l'antimoine au moyen d'un mélange constitué par de la soude caustique, de la chaux et du chlorure de sodium. Et dans ce sens on avait étudié de nombreux dispositifs pour effectuer ce lavage, mais le principal défaut consistait toujours dans une oxydation partielle du plomb, de sorte que les corps séparés n'étaient jamais purs mais constituaient des alliages complexes avec le plomb, et le rendement en plomb n'était jamais total. Le procédé imaginé par Harris présente sur la méthode par voie sèche des avantages sérieux. Pour éliminer l'arsenic, l'antimoine et l'étain, il emploie un mélange de soude et de chlorure de sodium auquel il ajoute un oxydant, en pratique du nitrate de sodium, mais qui pourrait être aussi un chlorate.

L'élimination du zinc (qui suit la désargentation) peut se faire avec le mélange soude-chlorure de sodium sans faire intervenir d'oxydant. La soude absorde les oxydes qui se forment sous l'action du nitrate et forme des composés sodiques fusibles. Les impuretés transforment le nitrate en soude qui s'ajoute à la soude de départ. Pendant le travail il y a oxydation du plomb, mais l'oxyde formé est réduit par les impuretés. Ce point est très important. Pour éviter que les oxydes de plomb se forment et se mélangent aux impuretés contenues dans les sels, il faut que certaines conditions soient respectées, particulièrement la température de raffinage doit être basse : 400-420°. Contrairement à ce qui se produit dans le raffinage par voie sèche, l'arsenic s'oxyde le premier, puis l'étain et enfin l'antimoine. L'addition de chlorure de sodium au mélange soude-nitrate abaisse le point de fusion du mélange et des sels formés avec les impuretés présentes dans le plomb, de plus elle facilite l'absorption des impuretés. Le raffinage peut ainsi avoir lieu à 400°, cette température relativement basse contribue à éviter la formation d'oxydes de plomb. La solution proposée par Harris consiste surtout à avoir imaginé et construit un appareil qui réalise un mélange intime entre le plomb à raffiner et les réactifs, à une température uniforme (sans surchauffes localisées) et d'avoir une grande masse de réactifs

relativement au plomb impur. Déjà avant l'apparition de cet appareil certaines usines raffinaient le plomb avec un mélange de sels du même genre, l'opération était faite dans des chaudières munies d'un agitateur. Le mélange de sels à l'état solide était introduit à la surface du bain, lorsque le mélange salin était fondu on mettait en mouvement l'agitateur, les impuretés se rassemblaient à la surface et étaient enlevées avec une écumoire. L'opération était répétée plusieurs fois jusqu'à ce que le plomb présente un titre suffisamment élevé. La réduction de ces écumes donnait un alliage complexe composé des impuretés et d'une quantités plus que double de p lomb. Le rendement en plomb raffiné était très faible. Pour un plomb d'œuvre contenant de l'arsenic, de l'étain, de l'antimoine dans la proportion de 2 %, on entraînait 7 % de plomb sous forme d'oxydes. Ceci était dû au fait que la température incontrôlable n'était pas homogène et qu'une quantité relativement petite de réactifs était mise en présence d'une grande masse de plomb. De plus, les réactifs employés n'étaient pas récupérables.

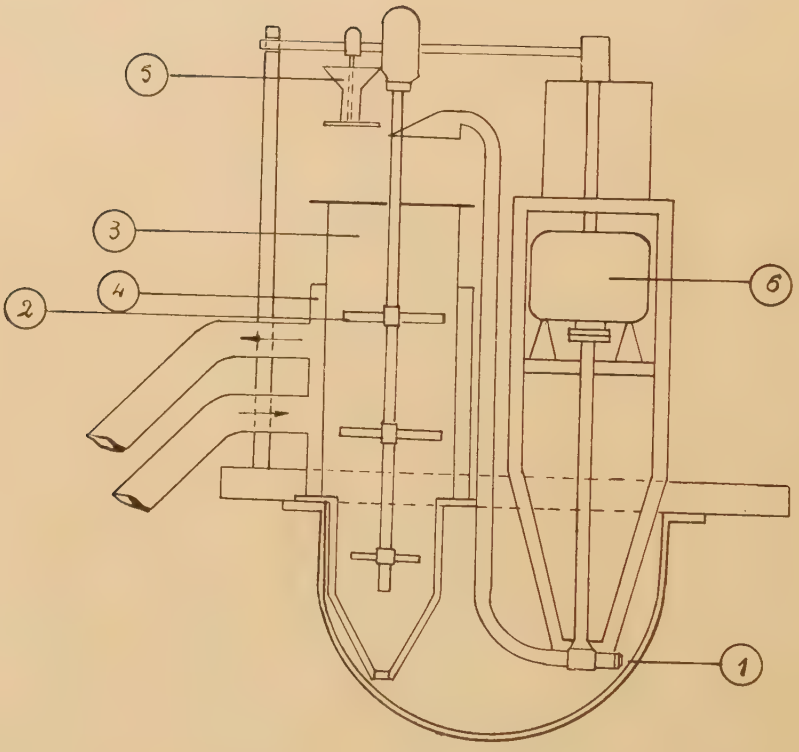
Le fait de récupérer les impuretés séparément, de récupérer les réactifs employés pour les remettre en cycle et d'avoir un rendement total en plomb raffiné, représentent donc des avantages considérables.

L'appareil réalisé par Harris comporte un récipient cylindrique (3) terminé par un appendice conique plongeant dans le bain de plomb fondu (voir figure T. 6). Cet appendice se remplit de plomb à travers une soupape inférieure. Dans la partie cylindrique est versé le mélange des réactifs à l'état fondu. Une pompe (1) prélève le plomb du fond de la chaudière et au moyen d'un tuyau le fait tomber sous forme de douche dans le cylindre de réaction. Le moteur (6) qui actionne la pompe est accouplé à un agitateur (2) qui mélange énergiquement le plomb avec les réactifs. Le plomb divisé en gouttelettes après le lavage subi dans le cylindre, tombe par gravité dans l'appendice conique et à travers la soupape retourne à la chaudière. Le réactif oxydant est introduit au moyen d'un doseur à plat rotatif (5) situé au sommet du cylindre de réaction. Ce doseur est aussi accouplé au moteur de la pompe. L'énergie employée est relativemnt faible : (10 kw/heure).

La réaction entre les sels et les impuretés étant exothermique, la quantité de chaleur à fournir pour maintenir la température est minime. Il suffit que le cylindre soit entouré d'une chemise chauffante (4) dans laquelle circulent les gaz chauds provenant du foyer de la chaudière. L'ensemble est relié par un châssis en fer et peut être déplacé au moyen d'une grue d'une chaudière à l'autre.

appareil Harris

T.6



La pratique du procédé est la suivante : dans la chaudière on fond 50-60 tonnes de plomb d'œuvre, et on enlève les écumes cuprifères. On applique l'appareil Harris et on charge le cylindre de réaction avec le mélange soude-chlorure à l'état fondu. Après avoir chargé le doseur avec le nitrate, on commence à raffiner ; en actionnant le moteur, le plomb commence à circuler à travers les réactifs tandis que le doseur ajoute la quantité d'oxydant au fur et à mesure. La température est maintenue continuellement entre 400 et 420°. La durée de l'opération dépend des quantités d'impuretés présentes et de la vitesse de circulation du plomb. La quantité de soude employée dépend aussi des impuretés, on peut la déterminer à l'avance en multipliant les quantités d'arsenic, d'étain et d'antimoine, respectivement par 2,90, 1,92, 1,50 ; pour le nitrate on obtient la quantité nécessaire en multipliant les proportions des impuretés dans l'ordre mentionné par 1, 0,52, 0,62. Le chlorure de sodium intervient pour 1/4 environ du poids de soude. Le poids du nitrate est inférieur à celui qui théoriquement serait nécessaire, puisque un complément d'oxygène est fourni par l'air. Le nitrate est complètement décomposé en oxygène, azote et oxyde de sodium qui vient s'ajouter à la soude.

Le réactif contenu dans le cylindre absorbe naturellement une quantité limitée d'impuretés, après quoi la masse saline devient visqueuse. Une charge de réactif peut absorber en moyenne 300 kg. d'impuretés (Sn + Sb + As) ; si la quantité globale de ces dernières est plus élevée, il y aura lieu d'effectuer plusieurs charges. Le cylindre avec le réactif épuisé est vidé d'une façon très simple : on ferme la soupape du cylindre en laissant la pompe en action, le niveau du plomb remonte dans le cylindre et déplace le réactif épuisé, qui sort à travers le bec de coulée et est porté au traitement chimique. Si cela est nécessaire on procède à une deuxième charge et ainsi de suite. La fin de l'opération est indiquée soit par l'aspect des éprouvettes de plomb que l'on prélève de temps en temps, soit par l'aspect du réactif qui se colore en jaune par l'oxyde de plomb qui ne pouvant plus céder d'oxygène aux impuretés, passe indécomposé dans le réactif. L'oxyde de plomb contenu dans le réactif sera décomposé par de nouvelles impuretés dans une opération ultérieure. A ce moment la charge de plomb est prête à être désargentée. Nous avons vu que les cas où l'on applique le Pattinsonnage sont rares, généralement on procède suivant le procédé de Parkes, et on ajoute le zinc. Il s'agira d'éliminer le zinc dissous, et l'appareil Harris est encore utile. Le cylindre dans ce cas sera chargé avec le mélange soude-chlorure de sodium, plus riche en ce dernier qui constitue le réactif, sans addition d'oxydant. La température devra être maintenue entre 400 et 450°. La réaction est encore fortement

exothermique, il faudra régler le débit de la pompe pour maintenir la température dans les limites indiquées.

La main-d'œuvre employée est minime, un seul ouvrier peut contrôler l'appareil qui étant déplaçable au moyen d'une grue peut servir plusieurs chaudières.

En résumé, Harris est arrivé à raffiner le plomb avec des frais de main-d'œuvre moins élevés que par voie sèche, un emploi de combustible négligeable, un rendement total en plomb, en obtenant les impuretés contenues dans le plomb non mélangées aux oxydes de plomb. Mais ce procédé n'aurait pas eu de suite pratique, étant donné le prix de la soude, si on ne complétait pas le cycle en récupérant les réactifs employés, et les métaux constituant les impuretés.

Traitement des produits du raffinage

Ce traitement a pour but de séparer l'arseniate, le stannate et l'antimoniate de la soude, d'une part et d'autre part de séparer les composés du zinc de la soude. En même temps il y aura lieu de recueillir les granules de plomb métallique.

Commençons par le réactif oxydant. Le principe est le suivant:

a) L'antimoniate de sodium est insoluble à froid et à chaud dans les solutions de soude caustique saturée de chlorure de sodium.

b) L'arseniate de sodium est soluble à chaud dans les mêmes solutions, mais insoluble à froid, ou légèrement soluble à froid si la richesse en soude est très élevée. Il est soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude. En présence de stannate il forme un arsenio-stannate, ce sel complexe est insoluble dans les solutions de soude.

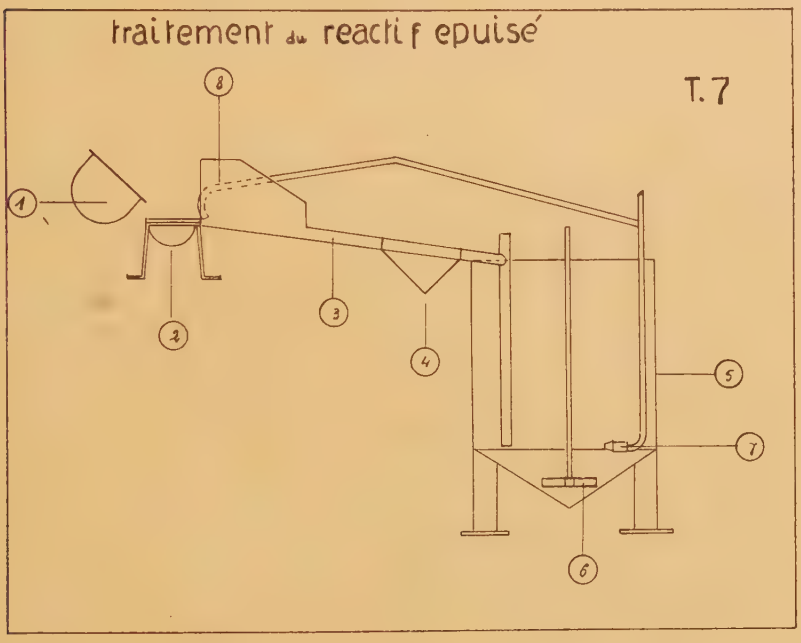
c) Le stannate de sodium est légèrement soluble dans les solutions chaudes de soude ; à froid il est insoluble. Il est soluble dans l'eau froide et plus encore dans l'eau chaude. Pour éviter d'avoir une trop grande masse d'eau à évaporer pour récupérer la soude, on doit diluer les solutions au degré juste nécessaire pour insolubiliser à froid l'arseniate et le stannate. En pratique la solution devra contenir à froid 350 gr/l de NaOH et 85 gr/l de NaCl. (Densité 1,35).

Voici dans la pratique comment on opère :

Le réactif épuisé provenant du cylindre à réaction de l'appareil Harris est versé dans une cuvette (2) qui retient le plomb fondu (voir T. 7). Cette cuvette est placée à la tête d'une gout-

tière (3) qui contient un séparateur (4) conique lequel retient les gouttelettes de plomb métallique. La gouttière aboutit à un réservoir (5) muni d'un agitateur (6) pour éviter le dépôt des sels en suspension. Une pompe (7) renvoie la masse liquide à la gouttière (3) pour dissoudre la masse fondue des sels qui s'écoulent de la poche (1). Dans ce traitement on s'arrange de façon à amener la solution du réservoir à une densité de 1,35.

Pour le traitement chimique qui suivra, nous devrons examiner plusieurs cas :



Premier cas

Le plomb à raffiner, ne contenant que l'antimoine, celui-ci après raffinage se trouve présent dans le réactif sous forme d'antimoniate de sodium. Ce cas est simple, la solution du réservoir (5) et le précipité d'antimoniate en suspension, est envoyée dans une autre cuve, on sépare le précipité au moyen d'un filtre à vide, la solution de soude et de chlorure est envoyée à l'évaporation, le gâteau d'antimoniate est lavé et les premières eaux de lavage sont envoyées au réservoir de granulation (5).

Deuxième cas

Si dans le réactif épuisé il y a aussi de l'arsenic le travail est encore simple. La masse chaude du réservoir (5) contenant antimoniate et arseniate est envoyée dans un bac d'attente et passe dans un épaississeur Dorr, la température étant toujours de 70° pour éviter la précipitation de l'arseniate. L'antimoniate précipité est séparé comme indiqué plus haut par un filtre à vide. La solution qui s'écoule par le dessus de l'épaississeur est refroidie à 25°, on obtient alors l'arseniate en cristaux de composition AsO_4Na_3. 12 H_2O qui sont séparés par filtration. La solution de soude à 350 gr/l et de ClNa à 85 gr/l est envoyée à l'évaporation et retourne au cycle sous forme de réactif à l'état fondu. L'arseniate peut être utilisé tel quel, ou transformé en arseniate de calcium en le redissolvant dans l'eau chaude et en précipitant l'arsénic par la chaux.

De petites quantités d'étain, environ 1/3 du poids en arsenic, sont solubles dans la solution sodique chaude qui contient en solution l'arsenic. Etant donné que l'arseniate et le stannate sont tous deux solubles dans la solution sodique froide, on obtiendra, par cristallisation non pas de l'arseniate pur, mais un composé complexe d'arseniate et de stannate qui devra être soumis à un traitement particulier pour les séparer. Le procédé que nous avons décrit s'applique donc dans le cas où l'étain est absent ou présent en petites quantités.

Troisième cas

Si les sels à traiter sont riches en stannate, ce sel étant peu soluble dans la solution chaude (à 100° 1 litre dissout le correspondant de 6,1 gr. de Sn) le stannate en excès restera à l'état insoluble mélangé à l'antimoniate. Mais étant donné le degré différent d'affinité pour l'oxygène des trois éléments, il sera possible pendant la phase de raffinage d'avoir deux produits distincts :

a) Un réactif épuisé contenant tout l'arsenic et l'étain et peu d'antimoine.

b) Un réactif épuisé contenant l'antimoine et exempt d'arsenic et d'étain.

Ces deux produits auront un traitement différent. (Voir vitesses de réaction).

Traitement du produit (a)

Après la phase de granulation de la masse, on précipite par refroidissement, l'arseniate et le stannate et la petite quantité

d'antimoniate qui les accompagne, on filtre les précipités et on envoie la solution de soude à l'évaporation.

Cette solution alcaline contenant 350 gr. de NaOH et 85 gr. de ClNa, est évaporée dans une chaudière en fonte munie d'un dôme qui retient le liquide projeté pendant l'ébullition et le dirige vers une cuve. L'alimentation de la chaudière est faite d'une manière continue et la solution à évaporer est préalablement chauffée par la vapeur provenant de l'évaporation.

Le gâteau contenant les trois précipités est traité par l'eau chaude exempte de chaux, la quantité d'eau employée dépend de la richesse en soude libre et de la quantité d'arsenic, d'étain et d'antimoine. Avec 6 % de NaOH dans le gateau il faut 15 tonnes d'eau pour dissoudre 1 tonne d'arsenic, avec 12 % de NaOH il en faut 20 tonnes.

La solution chaude d'arsenic-étain est séparée de l'antimoniate précipité par un épaississeur Dorr. Cependant de petites quantités peuvent rester en solution, pour les éliminer on ajoute de l'étain en poudre. L'arsénic et l'étain sont séparés de la façon suivante : l'étain est précipité par le carbonate de calcium avec séparation du stannate de calcium formé ; le précipité est exempt d'arsenic. La solution arsenicale séparée du précipité stannique à côté de NaOH et ClNa contient aussi du CO_3Na_2 résultant de la précipitation du stannate de calcium.

En présence de ce carbonate, l'arseniate ne peut être précipité par la chaux parce qu'il se reformerait de l'arseniate de sodium. Pour cette raison la caustification partielle de la solution précipite tout le carbonate de calcium. Finalement l'arsenic est précipité par une deuxième portion de chaux, l'arseniate de calcium ainsi formé est séparé de la solution de NaOH à 10 % qui est réutilisée pour dissoudre les réactifs épuisés dans l'opération de raffinage suivante. L'arseniate obtenu contient environ 25 % d'As.

Traitement du produit (b)

Ce cas est à peu près identique à celui où le plomb à raffiner ne contient que l'antimoine. La masse granulée dans le réservoir (5) est envoyée dans un épaississeur de Dorr, le liquide qui s'écoule (densité 1,35), est envoyé à l'évaporateur. L'antimoniate de soude qui s'écoule par le fond de l'épaississeur, passe dans une machine de lavage où il est lavé par trois fois. Les premières eaux de lavage retournent en cycle, l'antimoniate ainsi obtenu contient 48,5 % d'Sb. La réduction à l'état métallique peut être faite à l'aide de charbon dans un four à réverbère spécial.

Variante pour récupérer l'étain du stannate sodique par voie électrolytique.

Si le plomb ou l'alliage à raffiner est riche en étain, pauvre en As et contient ou non de l'Sb, on filtre la masse des sels obtenue par refroidissement de la solution de granulation. On traite le gâteau par l'eau et on isole l'antimoniate insoluble, la solution de stannate peut être électrolysée même en présence d'un peu d'arsenic qui retient un peu de stannate sous forme d'arseniostannate. Avant l'électrolyse on purifie la solution par du sulfure de sodium. Les anodes sont constituées par des plaques de fer et les cathodes par des feuilles minces d'étain. Température 90°. Densité de courant 110 A/m2. Voltage 2,2 volts.

Traitement des réactifs épuisés après le raffinage du plomb zincifère.

Nous avons vu qu'après la désargentation du plomb par le procédé Parkes il s'agissait d'éliminer 0,6 % de zinc dissous, ce qui était possible au moyen de la machine Harris en employant un mélange de soude et de chlorure de sodium. L'agent actif indirect dans ce cas est le ClNa, qui forme du chlorure de zinc. Les agents actifs directs sont l'oxyde de plomb et le chlorure. La température doit être maintenue à un régime inférieur à 450° et le plomb doit circuler lentement (14 heures pour éliminer 1 tonne de Zn ; la réaction étant fortement exothermique, à une certaine température la soude donne lieu à un dégagement d'hydrogène qui peut s'enflammer. Les sels épuisés provenant du cylindre de réaction sont granulés, la solution sodique de densité 1,35 contenant l'oxyde de zinc en suspension est filtrée à chaud pour éviter un dépôt de chlorure de sodium. La solution filtrée qui contient encore 35/40 gr. de zinc par litre est envoyée à l'évaporation. L'oxyde de zinc séché peut servir à la fabrication du lithopone.

Voici comparativement les produits obtenus par le procédé Harris et par le four à réverbère :

Procédé Harris

Stannate			Arséniate			Antimoniate		
Sn ..	37,65	34,73	As.	26,10	(40,02As205)	Sb ..	48,88	49,96
Sb ..	0,43	0,24	Ca0.	46,7		As ..	traces	traces
As ..	traces	0,36				Sn ..	0,056	0,15
Pb ..		0,049				Pb ..	0,04	0,021
Cu ..		traces				Fe ..	0,033	
Ca0 ..		23,70				Zn ..	0,009	

Sous-produits du raffinage au four à réverbère

Pb.....	78,14	71,27	46,20	81,60
Sb.....	4,26	6,83	22,20	9,60
Sn.....	3,70	8,79	1,54	—
As.....	0,57	1,01	2,80	0,10
Fe.....	0,72		4,32	—
Cu.....	0,21		0,21	—
Zn.....	1,00		4,00	3,90

IV) PRODUCTION DE PLOMB IMPUR A PARTIR DE DÉCHETS, CRASSES, OXYDES, PLAQUES ET FRAGMENTS D'ACCUMULATEURS ET RAFFINAGE RELATIF PAR VOIE SÈCHE.

Le plomb produit en partant de déchets, de crasses, oxydes, plaques d'accumulateur et d'autres sous-produits, tels que sulfates ou carbonates ont une certaine importance du point de vue quantitatif. Nous ne possédons pas de statistique à jour d'une telle production, néanmoins nous pensons que plus de 50 % du plomb produit en partant du minerai retourne dans le marché industriel sous forme de déchets, et particulièrement sous forme de batteries d'accumulateurs hors d'usage. Le plomb produit à partir de ces matériaux a été dénommé de 2e fusion, pour le distinguer du plomb obtenu en partant directement du minerai. La raison de cette distinction est plutôt vague. L'Union des Matériaux Unifiés Italienne U.N.I., avait même proposé de distinguer et codifier les prescriptions relatives aux impuretés admises dans deux tableaux, l'un concernant le plomb de 1re fusion, l'autre de 2e fusion. On avait même proposé de distinguer ces deux qualités par un format différent des saumons.

Toute cette procédure semble plutôt absurde, puisque en réalité ce qui détermine la qualité est le titre en plomb, la nature et le pourcentage des impuretés. Puisqu'il est possible de récupérer le plomb de ces déchets et au moyen d'un raffinage approprié de l'obtenir à un titre aussi élevé que possible, il n'y a aucune raison de faire une distinction entre les matériaux de départ. La même distinction avait été faite aussi pour le zinc (1re et 2e fusion) et pour l'aluminium (1re et 2e fusion).

La seule distinction justifiable faite par l'U.N.I. concernait les alliages légers où effectivement on partait de considérations sérieuses, par le fait que les impuretés qui s'allient aux alliages légers dans la refonte des déchets ne peuvent plus être éliminées (par des traitements économiquement possibles).

Toutes les autres Unions d'unification étrangères : la B. S. I. anglaise, la D. I. N. allemande, la V. S. M. suisse, la C. P. S. française, etc., n'ont jamais fait de distinction entre le métal produit en partant du minerai ou en partant de déchets, aussi bien pour le plomb que pour le zinc. L'U.N.I. italienne a supprimé dernièrement la distinction, laissant la faculté au producteur de plomb partant du minerai, d'indiquer sur le saumon la mention « 1re fusion ». Le fait est néanmoins que le plomb produit en partant du minerai fait prime sur le marché et à un prix de vente plus élevé. On peut penser que cette distinction a son origine dans le fait que la production du plomb en partant du minerai était faite par de grandes industries qui contrôlaient leur produit avant de le mettre sur le marché, tandis que le plomb régénéré provenait de petites usines ou fonderies qui n'arrivaient pas à présenter un produit à titre élevé, et ne contenant pas d'inclusions d'oxydes ou d'autres composés. Néanmoins nous démontrerons à la suite de cet exposé qu'il est possible, en partant de matières premières, de récupération d'obtenir un produit très pur, d'un titre en plomb très élevé. Ces matières premières en vente sur le marché industriel peuvent se présenter sous des formes diverses et par conséquent exigent des procédés de traitements divers. On peut les répartir grosso modo entre les catégories suivantes :

a) Déchets de plomb doux, composés essentiellement de tuyauteries de plomb, bandes laminées, feuilles de plomb de couverture, installations chimiques hors usage, etc.

b) Déchets de plomb dur, constitués par des plombs refondus mélangés à l'antimoine, l'étain et autres impuretés, plomb de shrapnell, plaques d'accumulateurs exemptes d'oxydes, objets fondus en plomb antimoine, etc.

c) Plaques positives et négatives d'accumulateurs avec réseaux en plomb antimoine et oxydes de plomb englobés. Oxydes. Crasses.

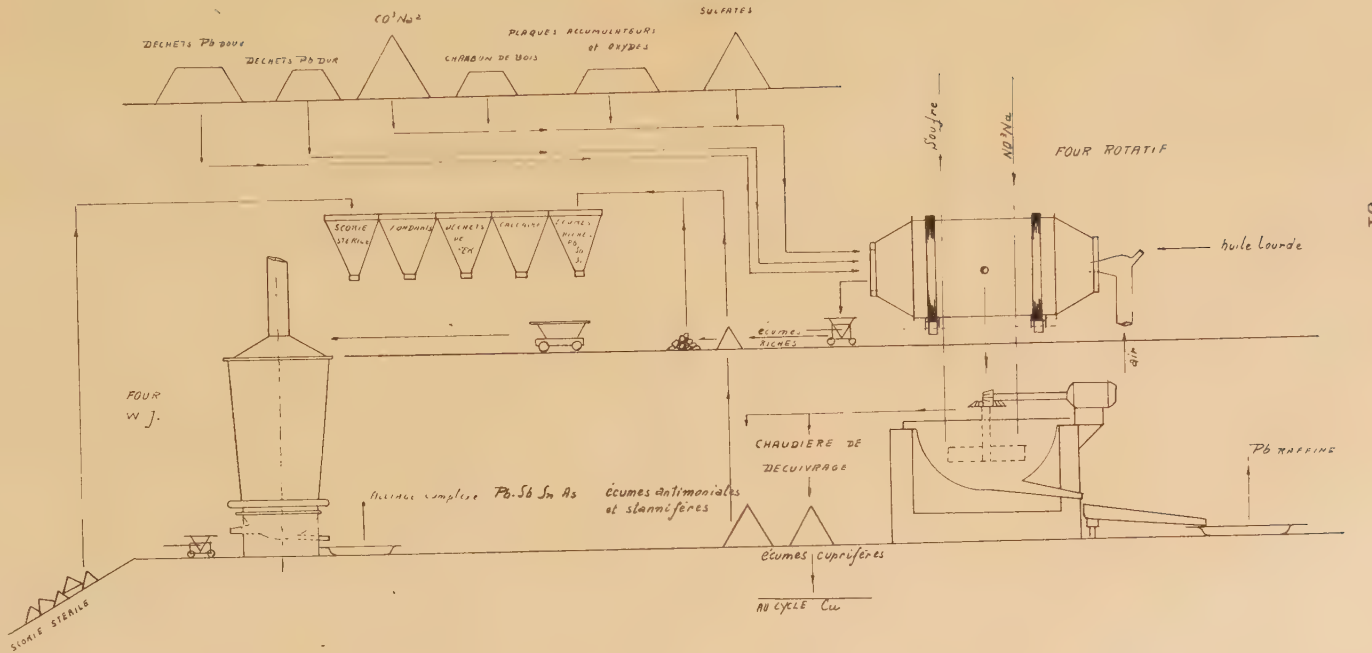
d) Sulfates. (V. figure T. 8).

Traitement des déchets (a)

Nous devons faire d'abord une remarque essentielle commune à toutes les catégories de déchets. Ils ne contiennent pas d'argent et rarement de bismuth étant donné que les plombs qui ont servi à les engendrer étaient à l'origine désargentés. Les déchets mentionnés en (a) sont fondus au four rotatif et après une phase oxydante de quelques heures, on enlève de la surface du bain les écumes contenant les oxydes de Sb, d'Sn, d'As mélangés aux oxydes de plomb. Le plomb ainsi raffiné est coulé directement dans une chaudière (munie d'un agitateur) placée devant le trou

cycle du plomb doux II° fusion
voie séche

T. 8



de coulée du four même. On introduit dans le bain une certaine quantité de soufre pour le combiner au cuivre, après agitation on laisse refroidir le bain et on enlève les écumes cuprifères mélangées aux oxydes de plomb. Cette méthode assez simpliste ne donne pas de très bons résultats ; en effet sur un plomb de telle origine on a prélevé un échantillon avant le raffinage, qui à l'analyse a donné :

Cu = 0,05
Sb = 1,64
Sn = 0,65
Pb = 97,46

(La présence de Sn est due aux soudures qui existent dans les tubes et feuilles de plomb).

Après raffinage :

Cu = 0,03
Sb = 0,13
Sn = 0,12
Pb = 99,72

Composition des écumes :

Sb = 6,20 %
Sn = 2,35 %
Cu = 0,10 %
Pb = 91,35 %

Ces écumes sont traitées au water-jacket qui donne un alliage complexe dont la composition est à peu près identique à celle des écumes et dont l'utilisation est difficile. Le rendement en plomb raffiné est bien entendu loin d'être total et ne dépasse pas 72 %.

Une méthode plus perfectionnée consiste en une fusion directe des déchets dans la chaudière munie d'agitateur et au traitement du bain avec 50 kg. par tonne d'un mélange oxydant composé de nitrate, chlorure et soude. Le mélange à l'état solide est introduit à la surface du bain dans la chaudière ; lorsqu'il est fondu on met en mouvement l'agitateur pour mélanger le plomb impur au réactif oxydant, après cessation du mouvement on laisse surnager les écumes solides formées par les antimoniates, stannates, plombates, oxydes et réactifs épuisés qui sont enlevés avec une écumoire. La température n'étant pas contrôlée et le réactif étant en faible proportion par rapport au plomb à raffiner, on a dans les réactifs épuisés une grande quantité de composés de plomb. De plus les réactifs sont perdus. Ces écumes traitées au four à

cuve donnent aussi un alliage complexe de plomb — étain — antimoine — arsenic — cuivre, etc.

Pour un plomb impur ayant une composition analytique, comme celle indiquée plus haut, la réduction des écumes donne l'alliage suivant :

Sb	= 14,76 %	Cu	= 0,12 %
Sn	= 5,60 %	Pb	= 79,52 %

Cet alliage qui peut contenir aussi de l'arsenic est d'utilisation difficile. Le rendement en plomb raffiné est néanmoins meilleur et peut s'élever à 85-88 %. Cette méthode qui emploie les mêmes réactifs que le procédé Harris est toutefois bien loin de présenter les mêmes avantages.

Traitement des déchets (b)

Les déchets qui dans le commerce sont connus sous la dénomination de plombs durs, ont un titre moyen de 94-95 % de plomb. L'impureté principale rencontrée dans ces plombs est constituée par l'antimoine, suivent l'étain, l'arsenic, le cuivre et le zinc. On conçoit aisément qu'un tel matériel raffiné par voie sèche dans un four rotatif donne un rendement en plomb très bas, une grande partie du plomb passe dans les écumes avec les impuretés. Le traitement de raffinage sur un plomb de ce genre est généralement mixte ; c'est-à-dire, qu'une partie des impuretés est éliminée dans une phase oxydante au four rotatif même en injectant de l'air. On enlève les écumes formées : le titre en plomb passe de 95 % à 99 %. Ce plomb partiellement raffiné est versé en chaudière et subit le traitement au moyen des réactifs oxydants ($NaOH + NaCl + NO_3Na$) comme nous avons décrit en (a).

Les écumes formées sont réunies avec celles du four rotatif, et seront traitées ensemble au water-jacket. L'alliage obtenu a la composition suivante :

Sb	= 17,5 %
Sn	= 1,5 %
Cu	= 0,2 %
As	= 0,5 %
Pb	= 80,3 %

75 % du contenu en plomb est récupéré, le plomb restant forme un alliage avec les impuretés.

Traitement des plaques et des débris d'accumulateurs (c)

Ce matériel est constitué par une grille en alliage plomb-antimoine (5 à 6 % de Sb) et des oxydes pressés entre les mailles, l'ensemble constitue une plaque. La proportion entre l'alliage métallique constitué par la grille et l'oxyde de plomb, est environ de 50 % d'alliage et 50 % d'oxyde PbO, plus une petite quantité de sulfates. Le matériel mélangé a du charbon de bois en poudre (3 % en poids) et à 5 % du carbonate de sodium est introduit en charges successives dans le four rotatif. Pour un four de production journalière de 6 tonnes on effectue 8 charges (une charge toutes les trois heures), après la 4e charge on enlève la scorie formée par un mélange d'oxydes, sulfates, sulfures et silicates, qui surnage sur le bain de plomb brut produit par la réduction. On effectue les quatre autres charges en opérant de la même manière. La scorie formée sera traitée au water-jacket, le plomb formé par réduction peut titrer 97 %, on lui fera subir une phase oxydante dans le four même pour porter le contenu à 99 %. Les écumes antimonieuses, stannifères, etc., seront réunies avec les scories pour passer au water-jacket. Ce plomb partiellement raffiné est coulé dans une chaudière où il subit un traitement complémentaire avec un mélange oxydant de soude, de chlorure et de nitrate comme il est décrit en (a). Le titre final du plomb atteint 99,85 %. Comme nous l'avons dit le traitement de ces déchets est fait par de petites usines ayant une capacité de production limitée. Voyons un peu en détail les frais, les rendements et les produits obtenus. Sur le traitement de 50 tonnes de déchets d'accumulateurs, nous avons obtenu un rendement total en plomb et impuretés de 78 % Le rendement total en plomb n'est pas constant, il dépend de la teneur en humidité, en oxyde et du type d'accumulateur plus ou moins riche en plomb-antimoine métallique. Du rendement total (78 %) les 57 % ont été obtenus par réduction au four rotatif et raffinage en chaudière.

Le titre de ce plomb est de 99,85 %. 21 % du plomb et des impuretés (qui se sont concentrées) ont été produits par traitement des scories, écumes, crasses, par le four water-jacket.

Nous donnons dans le tableau qui suit l'analyse moyenne du plomb raffiné et de l'alliage complexe obtenu par la méthode décrite :

Four	%	Sb	Sn	As	Cu	Pb
Rotatif et raffin. en chaudière	57 %	0,09	0,01	0,02	0,03	99,85
Water-jacket	21 %	12,50	0,22	0,16	0,32	85,80
	78 %					

Les frais de production pour main-d'œuvre, combustible, charbon de bois, carbonate de soude, coke, sels de raffinage, sont de 22.630 lires par tonne de produit. Les frais au water-jacket pour réduire les écumes sont de 38.000 lires par tonne d'alliage complexe produit.

Traitement des sulfates (d)

Ce sont des sous-produits de fabrication de l'acide sulfurique. Ils peuvent être traités au four rotatif par réduction et précipitation par le fer, ou bien réduits à un mélange de sulfures, sulfates, oxydes, et le composé ainsi formé traité au water-jacket.

Il s'agit de produits très impurs dont le rendement est variable.

En concluant ce chapitre il est indispensable de réunir toutes ces données dans un tableau qui met en évidence les produits finaux obtenus et les rendements en plomb.

Type de matériel	Rendement total Pb + impuretés	Pb 99,85 %	Alliages compl. Pb et impuretés
a) Déchets de plomb doux	98 %	85 %	13 %
b) Déchets de plomb dur	98 %	75 %	23 %
c) Batterie d'accumulateurs, oxydes, crasses.	78 %	57 %	21 %
d) Sulfates	40 %	34 %	6 %

V) DESCRIPTION D'UN NOUVEAU TYPE DE FOUR, DIT FOUR LAVEUR - EXPÉRIENCES EFFECTUÉES.

Un nouveau four a été créé par l'auteur pour le raffinage du plomb d'œuvre ou du plomb impur obtenu en partant des déchets. Les impuretés sont constituées essentiellement par Cu, Zn, Sn, As, Sb. Dans les descriptions précédentes nous avons vu les diverses méthodes de raffinage employées dans la métallurgie du plomb : de la méthode par voie sèche au procédé Harris. Nous rappelons que ce dernier consiste à laver du plomb impur, avec un mélange de soude caustique, de chlorure de sodium et un réactif oxydant (nitrate ou chlorate) à une température contrôlée (400-420°) pour éviter une oxydation excessive du plomb et la destruction de la soude employée. L'appareil breveté par Harris permet de faire circuler le plomb impur d'une chaudière à un cylindre contenant le réactif, dans le but d'avoir une petite quantité de plomb en présence d'une grande quantité de mélange salin, condition indispensable pour éviter l'oxydation du plomb. Nous avons vu que les impuretés sont oxydées, que ces oxydes à leur tour forment des composés fusibles avec la soude et qu'un traitement ultérieur permet de récupérer les réactifs. Nous avons bien mis en évidence les avantages que le procédé Harris présente sur l'ancienne méthode par voie sèche, soit du point de vue économique, soit par le fait que les impuretés sont récupérées séparément et ont une valeur commerciale supérieure à l'alliage complexe de plomb que l'on obtient par voie sèche ; néanmoins l'appareil Harris présente l'inconvénient d'avoir à traiter les plombs d'œuvre déjà assez purs étant donné le temps employé pour le raffinage. Pour éliminer 0,5 % d'antimoine il faut environ quatre heures, d'autre part la quantité d'impuretés absorbée par le réactif est limitée, lorsque la masse saline est devenue visqueuse, il faut lui substituer un mélange frais. Le temps employé pour le raffinage est assez long, du fait que seul le plomb aspiré par la pompe vient au contact du mélange oxydant. De plus, l'appareil Harris

a été créé pour les grosses productions (chaudières de 50 tonnes de capacité).

Nous avons par suite envisagé de construire un four qui remplit les conditions existantes dans l'appareil Harris, c'est-à-dire :

1) Contrôle de la température (400-420°).

2) Présence d'un grand volume de réactif par rapport au plomb impur à traiter.

Il présente en outre les avantages suivants :

a) Diminution considérable du temps de lavage, permettant de traiter économiquement des plombs plus impurs.

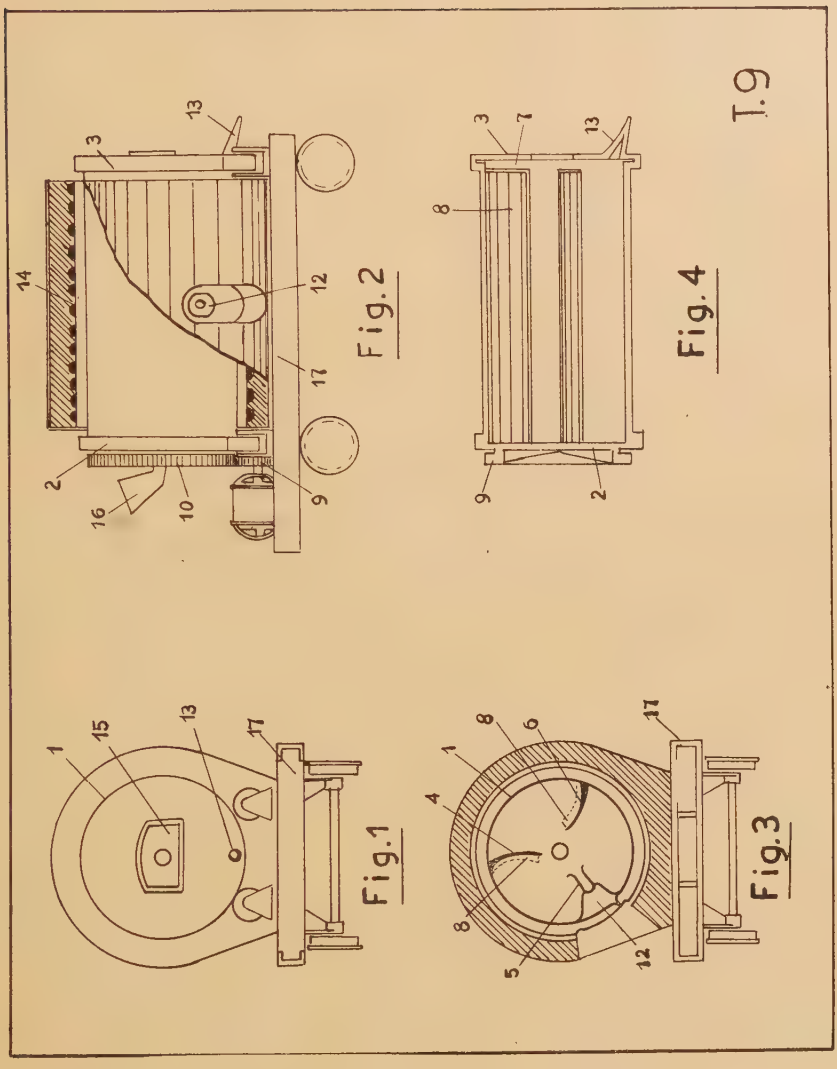
b) Adaptation à des productions moyennes et petites (4-5 tonnes par traitement).

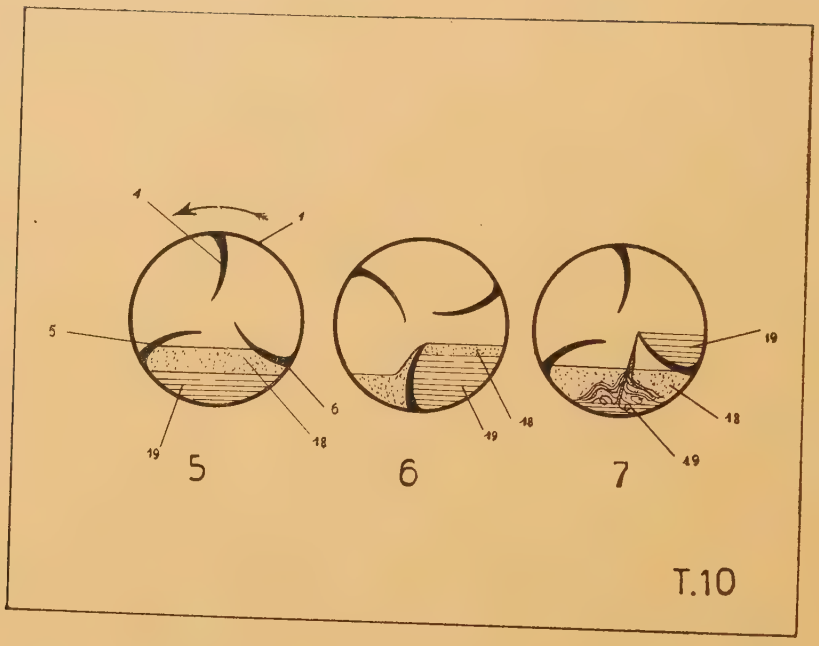
Le four que nous allons décrire respecte les conditions 1) et 2), indispensables pour avoir un rendement total en plomb et pour le traitement des réactifs épuisés. Nous avons précédemment signalé les mauvais résultats obtenus en traitant un plomb impur directement en chaudière par un agent oxydant. Ce four pourra être employé soit par les usines qui produisent le plomb en partant du minerai et dans ce cas il s'agira de raffiner le plomb d'œuvre produit, soit (et bien plus avantageusement) par les usines qui produisent le plomb en partant des déchets.

Description du four

Le nouveau four (voir figures T. 9, T. 10 et planches I et II) est rotatif. Il consiste en un cylindre en fonte ou mieux encore en acier (1), pourvu à l'intérieur d'un dispositif spécial qui permet le lavage rapide du plomb impur avec le réactif à l'état fondu. Ce dispositif illustré par la fig. 5, 6, 7 est caractérisé par trois secteurs formés par trois aubes courbes parallèles au cylindre. Chaque aube est calculée pour contenir totalement le plomb à raffiner (fig. 6). Les sels ayant une densité inférieure au plomb surnagent, étant donné le mouvement rotatif du four (40 tours/h), ils passeront les premiers d'un secteur à l'autre, le plomb impur qui suit tombe en forme de lame à travers la couche des sels et réagit avec les oxydants contenus dans les sels. L'air présent dans l'intérieur du cylindre contribue à oxyder en surface la lame de plomb, l'oxyde de plomb ainsi formé cède l'oxygène aux impuretés, de telle sorte que la quantité de nitrate calculée est toujours supérieure à celle réellement employée.

La fig. 1 représente la partie antérieure du four, la fig. 2 une vue latérale, la fig. 3 une section transversale et la fig. 4 une section longitudinale.


1
15
13
11
Fig.1
13
3
14
12
17
2
16
10
9
Fig.2
3
7
13
8
9
2
Fig.4
T.9
1
8
6
11
4
8
5
12
Fig.3


4
1
5
6
18
19
5
18
19
6
19
18
19
7
T.10

Comme ces figures nous le montrent, le cylindre d'acier est fermé aux extrémités par deux têtes (2) et (3). Les aubes courbes (4, 5, 6) constituées d'un matériau identique à celui du cylindre s'étendent sur toute la longueur et se terminent près de la tête (3) laissant un bref intervalle pour placer un couple pyrométrique (7). Un rebord de l'aube empêche le plomb et les réactifs de se porter en ce point. Le four est rotatif dans les deux sens, mais dans la phase de raffinage le sens est donné par la concavité des aubes. Le mouvement de rotation est donné par une roue dentée (9) couplée à un moteur-réducteur et un engrenage annulaire (10). Sur une des aubes la (5) par exemple, est appliqué le dispositif (12) qui permet d'extraire les réactifs épuisés sans devoir couler le métal (11) ; ce dispositif consiste en un conduit formé dans le grossissement de l'aube et débouchant dans un orifice en forme d'entonnoir. Cette disposition permet de diminuer la longueur du conduit en facilitant la coulée visqueuse des sels épuisés : l'aube (5) est légèrement courbe. Lorsque le plomb a été suffisamment raffiné il est soutiré par le trou de coulée (13) muni d'une sarrasine spécialement étudiée.

Le four peut-être chauffé au moyen de brûleurs à huile lourde, ou au moyen d'un résistor (14) avec réglage automatique de température. Dans ce dernier cas le cylindre d'acier est disposé dans une chemise contenant les résistances, portant une ouverture qui permet l'évacuation du réactif épuisé par le dispositif (12). Les résistances sont protégées par une enveloppe en acier inoxydable (qui ne figure pas dans le croquis). Dans la partie inférieure de cette enveloppe est pratiqué un orifice de décharge. En cas de rupture du cylindre le plomb s'écoule sur la chemise inoxydable en sortant par l'orifice de sûreté sans endommager les résistances. La tête antérieure du four est munie d'une porte de charge (15), la tête postérieure d'un raccord (16) pour l'introduction du plomb impur à l'état liquide. Dans le croquis indiqué le four est monté sur un chariot mobile (17). Le four pourrait aussi être construit sur une fondation fixe : les deux conceptions de construction seront adoptées suivant les exigences de travail.

Pour le traitement des saumons ou des déchets solides, l'installation peut être fixe, pour une industrie ayant une production de plomb d'œuvre provenant de fours Water-jacket ou rotatifs, la construction à chariot mobile sur rails est plus convenable, étant donné qu'un seul four-laveur peut raffiner le plomb brut produit par plusieurs de ces fours.

Le fonctionnement mécanique de ce four est le suivant :

Le plomb à raffiner en saumons ou en déchets est chargé par le gueulard (15), le plomb à raffiner provenant des fours de réduction déjà à l'état liquide, est introduit par le raccord (16).

Quand la température de régime est atteinte (à moins 20° près) on met le four en rotation, les réactions se produisant dans le four sont fortement exorthermiques et permettent au plomb d'atteindre rapidement la température voulue. Les réactifs (18) (voir fig. 5, 6, 7) étant plus légers (densité 1,8) que le plomb (19) (densité 11,3) passeront, comme déjà nous avons dit, les premiers d'un secteur à l'autre, le plomb suivra sous forme de lame, l'épaisseur de cette lame sera fonction de la vitesse de rotation du four. Cette dernière est réglable ; si la température tend à devenir trop élevée on cherchera à la diminuer pour la maintenir entre un minimum de 400° et un maximum de 420°. La lame de plomb impur en tombant, filtre à travers les réactifs oxydants, s'y mélange intimement en permettant l'oxydation rapide des impuretés. C'est par suite toute la masse de plomb qui réagira et pas seulement une quantité partielle déterminée par la portée de la pompes, comme dans l'appareil Harris. Si l'opération est conduite convenablement, les composés salins fusibles formés avec les impuretés, formeront une masse complètement fluide et seront évacués facilement par le dispositif (12).

Lorsque le raffinage est terminé on soutire le plomb par le dispositif (13) en laissant dans le four le réactif non encore épuisé qui peut être utilisé pour une deuxième ou troisième opération, suivant la quantité d'impuretés qu'il a absorbé. Si le réactif est épuisé et que le plomb n'ait pas encore atteint le degré de pureté voulu (dans le cas de plomb très impur), on coule le réactif épuisé par le dispositif (12) et tout en laissant le plomb dans le four on ajoute du réactif frais.

Lorsque le raffinage est terminé, les impuretés métalliques contenues dans le plomb d'œuvre (Sb, Sn, As), se trouvent sous forme de composés sodiques et leur séparation exige une suite de manipulations chimiques exactement comme dans le procédé Harris. L'élimination du zinc dissous dans le plomb après la désargentation par le procédé Parkes, peut être faite avec le four-laveur d'une manière analogue à celle que nous venons de décrire, bien entendu sans emploi d'agent oxydant.

Calcul thermique du four. Réactions probables

D'après Guillet le point de fusion du plomb est de 327°, et la chaleur spécifique à l'état solide est exprimée par :

0,02925 + 0,00019 t. ; à l'état liquide entre 350° et 450° elle est de : 0,042 ; la chaleur latente de fusion est : 4.

Rappelons que selon la règle de Dulong et Petit, les chaleurs atomiques des corps simples solides, sont données par le produit de la masse atomique par la chaleur spécifique (A. cp). Dans notre cas Pb = 207,2 × cp = 207,2 × 0,0295 = 6,2. La chaleur

atomique moyenne à température ambiante est : cp 6,4 cal-g par degré. On peut passer de cp à cv par :

$cp = cv - 0{,}0214\ (cp)^2$. T/Tf cal-g, où T est la température d'expérience et Tf celle de fusion. La règle de Dulong et Petit est encore confirmée par la théorie cinétique des chaleurs moléculaires où

$$cv\ sol = 2.\ \frac{3}{2}\ kN = 3\ R = 5{,}96\ \text{cal-g degré.}$$

L'augmentation de cv en fonction de T est partiellement expliquable par la théorie quantique d'Enstein, ou par la fonction de Debye. La chaleur atomique cv d'un solide, possédant une fréquence déterminée, n'est pas une droite en fonction de T. Mais nous pouvons la considérer comme telle sans grande erreur. Par conséquent si à 20° nous exprimons cp par :

0,02925 + 0,00019.20 = 0,03305, la quantité de chaleur contenue dans 1 kilo de plomb à l'état solide sera :

$Q' = 0{,}03305 \times 20 = 0{,}66$ kcal/Kg.

Par suite la chaleur spécifique à 350° sera :

0,02925 + 0,00019.350 = 0,09575,

et en considérant l'accroissement comme une droite, nous obtenons la chaleur spécifique moyenne entre 0° et 350° :

$Cm = 0{,}02925 + 0{,}00019.175 = 0{,}02935 + 0{,}03325 = 0{,}06255.$

La quantité de chaleur Q'' employée pour porter le plomb de 0° à 350° sera donnée par :

$Q'' = (t.Cm + Cl)$ kcal/kg.

Cl étant la chaleur latente égale à 4, nous avons :

$Q'' = (350.0{,}0625 + 4) = 25{,}87$ kcal/kg.

Et pour porter le plomb fondu de 350° à 400° :

$Q''' = 50.0{,}042 = 2{,}10$ kcal/kg.

La chaleur totale employée pour porter le plomb de 20° à 400° y compris la chaleur latente de fusion sera :

$Q''' + Q'' - Q' = 27{,}37$ kcal/kg.

La charge normale du four est de 4.000 kg. de plomb qui pour être portés de 20° à 400° exigent :

$27{,}37 \times 4.000 = 109.480$ kcal ou : $\frac{109.480}{864} = 126$ Kw/h environ.

Le rendement effectif du four en tenant compte des pertes est environ de 50 %. Il faudra donc employer :

$$\frac{126}{0{,}50} = 252 \text{ Kw/h.}$$

La puissance du four décrit ci-dessus est de 100 Kw, ce qui signifie que dans la première phase en chargeant des saumons ou des déchets de plomb impur on emploiera environ 2,1/2 heures pour les fondre et porter le métal à 400°. La charge des sels est environ de 800 kg. Il n'y a pas à tenir compte de leur chaleur de fusion, étant donné qu'ils sont introduits à l'état liquide et à 400°. Nous supposons que les réactions qui se produisent entre les réactifs salins et les impuretés du plomb, sont les suivantes :

1) $5\ Sn + 4\ NO_3Na = 5\ SnO_2 + 2\ Na_2O + 4\ N$
$SnO_2 + 2\ NaOH = SnO_3Na_2 + H_2O$

2) $2\ Sb + 2\ NO_3Na = Sb_2O_5 + Na_2O + 2\ N$
$Sb_2O_5 + 2\ NaOH = 2\ SbO_3Na + H_2O$

3) $2\ As + 2\ NO_3Na = As_2O_5 + Na_2O + 2\ N$
$As_2O_5 + 6\ NaOH = 2\ AsO_4Na_3 + 3\ H_2O$

L'air circulant dans le four oxyde en surface la lame de plomb.

L'oxyde de plomb formé réagit avec les impuretés :

4) $Pb + O = PbO$

5) $Sn + 2\ PbO = SnO_2 + 2\ Pb$

6) $2\ Sb + 5\ PbO = Sb_2O_5 + 5\ Pb$

7) $2\ As + 5\ PbO = As_2O_5 + 5\ Pb$

A basse température il y a échange d'oxygène entre PbO et l'impureté. La soude se combine immédiatement avec l'impureté oxydée en empêchant celle-ci de se combiner avec l'oxyde de plomb pour former un plombate.

Cet oxygène supplémentaire explique la petite quantité de nitrate employée par rapport à la valeur théorique.

Etant donné qu'il est possible (voir plus loin le traitement des déchets d'accumulateurs) de disposer de composés oxydés du plomb et d'éviter ainsi l'emploi de nitrate, en rappelant que ces composés existants dans les crasses ou les déchets d'accumulateurs, ont une teneur en oxygène qui croît dans l'ordre suivant :

Sous-oxyde Pb_2O
Protoxyde PbO (litharge)
Oxyde rouge Pb_3O_4 (minium)
Sesqui-oxyde Pb_2O_3.
Bioxyde PbO_2

on peut imaginer les réactions 5, 6, 7 comme valables en changeant les coefficients de la réaction suivant la richesse en oxygène.

On peut encore les exprimer de la manière suivante :

8) $2\ Sb + 5\ PbO + 2\ NaOH = 2\ SbO_3Na + 5\ Pb + H_2O$

9) $Sn + 2\ PbO + 2\ NaOH = SnO_3Na_2 + 2\ Pb + H_2O$

10) $2\ As + 5\ PbO + 6\ NaOH = 2\ AsO_4Na_3 + 5\ Pb + 3\ H_2O$

en tenant toujours compte de la richesse en oxygène de l'oxyde.

Nous pouvons comparer les réactions que nous venons d'exposer, à celles qui se produisent dans le raffinage par voie sèche :

11) $2\ Sb + 5\ O = Sb_2O_5$
$Pb + O = PbO$
$3\ PbO + Sb_2O_5 = (SbO_4)_2\ Pb_3$ formation d'antimoniate de plomb).

12) $Sn + 2\ O = SnO_2$
$PbO + SnO_2 = SnO_3Pb$ (formation de stannate de plomb).

13) $2\ As + 5\ O = As_2O_5$
$As_2O_5 + 3\ PbO = (AsO_4)_2\ Pb_3$ (formation d'arseniate de plomb).

Dans toutes ces réactions il y a formation de composés stables entre le plomb et les impuretés considérées, ce qui explique la composition des alliages complexes lors de la réduction des écumes de raffinage. Ces composés peuvent aussi se former si on a recours à un oxydant comme le nitrate en présence d'une quantité de soude insuffisante ou à une température élevée.

Il est probable que dans ces conditions non seulement on a la formation de plombates avec les impuretés, mais si on considère le composé PbO_2 contre l'anhydride des acides $Pb(OH)_4$ et $PbO(OH)_2$ et les deux oxydes Pb_2O_3 et Pb_3O_4, comme les sels de ces acides plombiques, et plus exactement Pb_2O_3 comme un sel de l'acide métaplombique :

$$(Pb\cdots O_3)\ Pb^{\cdot\cdot}$$

et Pb_3O_4 comme un sel de l'acide orthoplombique :

$$(Pb\cdots O_4)\ Pb^{\cdot\cdot}{}_2$$

Le premier avec la soude peut donner :

$$Pb_2O_3 + 2\ NaOH = PbO_3Na_2 + PbO + H_2O$$

Le deuxième :

$$Pb_3O_4 + 4\ NaOH = PbO_4Na_4 + 2\ PbO + 2\ H_2O$$

Le réactif épuisé se présente donc comme un mélange d'oxydes, antimoniates, arseniates, stannates, mélangés à des plombates. Comme nous l'avons déjà dit, la somme algébrique des chaleurs de réaction qui se produisent dans le four est fortement positive, elle dépend directement du type et du pourcentage des impuretés présentes dans le plomb à raffiner.

Nous dirons quelques mots sur le rendement thermique du four. Il dépend des pertes qui sont dues aux causes suivantes :

1) A la conduction des parois du four. Ces pertes que nous appellerons Pc sont proportionnelles à la surface moyenne (A) en m^2 des parois intérieures et extérieures du four ; à la différence de température entre la surface intérieure (t) et extérieure (t') des parois, et inversement proportionnelles à l'épaisseur (s) en mètres :

$$Pc = K \frac{A}{S} (t - t') \text{ par heure}$$

(K) est le coefficient de conductivité, qui exprime le nombre de calories qui passent en 1 heure à travers une paroi de 1 m^2 de surface et 1 m, d'épaisseur pour $t - t' = 1°$.

2) Les pertes par convection (Pv) libre sont dues au mouvement naturel de l'air environnant le four ; pratiquement elles sont négligeables.

3) Les pertes par rayonnement sont exprimées par la loi de Stefan :

$$Pr = c \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{To}{100} \right)^4 \right] \text{ en kcal/heure par } m^2 \text{ de}$$

surface rayonnante. Le coefficient d'émisssion c varie de 3 à 3,5 pour la fonte et l'acier. T est la température absolue du corps rayonnant et To la température absolue du milieu ambiant.

4) Les pertes de chaleur dans les produits gazeux dépendent de la température des gaz à la sortie du four Tg, de la chaleur spécifique moyenne du gaz Cg, et du poids des gaz Mg qui quittent le four pendant 1 heure :

$$Pg = Cg\ (Tg - To)\ Mg$$

Dans notre cas, sans répéter ici tout le calcul, la somme de ces pertes : Po + Pv + Pr + Pg représent 50 % qui traduit

en puissance est égal à 50 Kw et traduit en travail est égal à 50 Kw/h. Nous donnerons un exemple sur le comportement thermique du four pendant une opération de raffinage, en même temps nous déterminerons la vitesse de réaction.

1re expérience

Nous avons chargé à froid dans le four un alliage (8.000 kg.) de la composition suivante :

Cu = 0,12
As = 0,05
Sn = 0,10
Sb = 10,04
Pb = 89,7

La température de 420° a été atteinte en 2 heures et demie.

Nous avons introduit 900 kg. d'un mélange NaOH + NaCl à l'état fondu, et progressivement des oxydes de plomb provenant de plaques de batteries d'accumulateurs. Ces composés oxydés du plomb avaient une teneur en oxygène variable, que nous n'avons pas établie.

La réaction qui devait se produire était la suivante :

$$2\ Sb + 5\ PbO = Sb_2O_5 + 5\ Pb$$
$$Sb_2O_5 + 2\ NaOH = 2\ SbO_3Na + H_2O$$

En considérant ces oxydes comme PbO, pour oxyder 300 kg. de Sb il faudrait :

$$\frac{300 \times 1.035}{240} = 1.293 \text{ kg. de PbO}$$

Bien qu'il soit certain que dans les oxydes des accumulateurs on soit en présence du composé plus oxydé PbO_2, on a néanmoins chargé progressivement 1.450 kg. d'oxydes, de façon à terminer le raffinage du plomb avec un excès d'oxygène dans le réactif.

Les réactions exposées plus haut donnent un apport de chaleur, qui n'est pas dégagée proportionnellement au temps, mais suivant la vitesse de réaction, qui dans ces cas est celle de décomposition de Sb ou de formation de Sb_2O_5. Le même principe vaut pour les équations exothermiques mentionnées plus haut.

Pour le cas de l'alliage considéré, nous avons au départ environ 10 % de Sb qui au fur et à mesure est détruit pour former Sb_2O_5. La progression plus ou moins rapide de la réaction est exprimée par la valeur de la constante kl.

Vitesse de formation :

$$(1) \quad + \frac{dCx}{dt} = kl\ (Ca - Cx)$$

Vitesse de décomposition :

$$(2) \quad - \frac{d\ (Ca - Cx)}{dt} = kl\ (Ca - Cx)$$

en exprimant par Ca la concentration initiale de Sb (10 %), et par Cx la concentration de Sb qui se transforme en Sb_2O_5.

La grandeur kl exprime la constante de vitesse, mais non pas la vitesse elle-même qui diminue à partir d'une valeur initiale maximum (voir le graphique de la table T. 12) pour arriver asymptotiquement à la valeur zéro. La vitesse réelle est exprimée à chaque instant (t) par la tangente à la courbe.

Le coefficient de vitesse varie aussi en fonction de la température $\left(\frac{dk}{dT}\right)$ dans notre cas la température est constante: 420°.

De (1) et de (2) par intégration on obtient :

$$(3) \quad \text{Log } (Ca - Cx) = - kl.t + \text{const.}$$

Après avoir effectué un lavage de 1 heure à 420°, nous avons prélevé un échantillon de plomb et déterminé par analyse la teneur en antimoine, soit : 6,07 %.

Le pourcentage de Sb détruit en 1 heure a été de :

10,04 — 6,07 = 3,97 % et en chiffre rond 4 %.

La valeur de kl est :

$$kl = \frac{1}{t} \text{Log } \frac{Ca}{Ca\text{-}Cx} = \frac{1}{1} \text{Log } \frac{10}{6} = \text{Log } 1{,}6666 = 0{,}22185$$

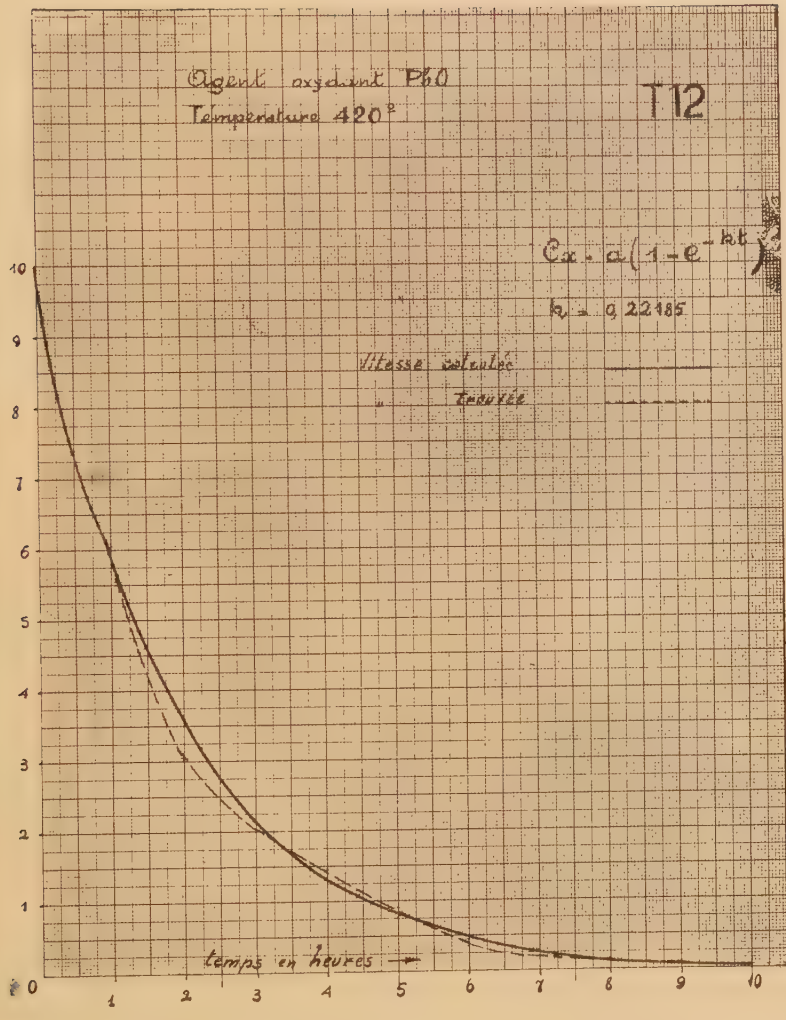
Comme pour t = 0, la concentration Cx des molécules qui prennent naissance est nulle, on a :

Log Ca = 0 + const.
Log de 10 = 1

Vérifions (3) en y reportant ces valeurs :

Log 6 = — 0,22185 + 1
0,77815 = 0,77815

La valeur de kl est donc 0,22185.


Agent oxydant PbO
Température 420°
T12
$C_x = a(1 - e^{-kt})$
k = 0,22185
Vitesse calculée
" trouvée
temps en heures
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

L'équation (3) peut être transformée en :

$$\text{Log} \frac{Ca}{Ca\text{-}Cx} = kl.t \text{ ou :}$$

$Cx = Ca\ (1 - 10^{-kl.t})$ et si on prend les log. népériens:

$Cx = Ca\ (1 - e^{-kl.t})$

Pour t = 1 :

$$Cx = 10\ (1 - \frac{1}{10^{0,22185}}) = 10\ (1 - \frac{1}{1,6666}) = 10\ (1 - 0,6) = 4$$

Sb restant : 10 — 4 = 6.

Si nous employons les logarithums népériens :

$$Cx = Ca\ (1 - e^{-kl.t})$$

$$Cx = 10\ (1 - \frac{1}{0,4343^{\,0,22185.\ 2.30}}) = 10\ (1 - 0,6) = 4$$

Nous avons réuni dans un tableau, toutes les valeurs calculées d'heure en heure d'après la loi concernant la vitesse de réaction, de t = O à t = 10 heures.

Pendant le raffinage on a prélevé 9 échantillons (un échantillon par heure) et on a déterminé analytiquement le contenu en Sb. Les résultats entre la teneur restante en Sb déterminée analytiquement et celle calculée théoriquement sont reportés sur le tableau et ont servi à construire les courbes comparables dans le graphique T. 12.

Vitesse de destruction de Sb

Alliage de Pb avec 10 % Sb, traité pendant 10 heures au four-laveur. Oxydant : oxydes de plomb provenant des plaques d'accumulateurs. Température 420°.

Temps en heures	Sb décomposé calculé	Sb restant calculé Ca-Cx	Sb décomposé déterminé par analyse	Sb restant déterminé par analyse (1)
0	0	10	0	10
1	4	6	3,97	6,03
2	6,4	3,6	6,96	3,04
3	7,85	2,15	7,95	2,05
4	8,70	1,30	8,55	1,45
5	9,23	0,77	9,13	0,87
6	9,54	0,46	9,59	0,41
7	9,72	0,28	9,76	0,24
8	9,84	0,16	9,88	0,12
9	9,90	0,10	9,91	0,09
10	9,94	0,06	9,95	0,05

(1) Le pourcentage de Sb dans le plomb restant n'est pas tout à fait exact, car dans le calcul il fallait tenir compte de l'augmentation de la teneur en plomb à la suite de la réduction subie par les oxydes de plomb de l'antimoine.

Le plomb ainsi raffiné a été coulé en chaudière et traité avec du soufre pour éliminer les traces de cuivre encore présentes.

Analyse sur le produit final :

Cu = 0,02
Pb = 99,93
Sb = 0,05

Les réactifs restés dans le four contenaient comme nous l'avons dit de l'oxygène en excès. Avant de les enlever, nous avons effectué une autre charge contenant du plomb et de l'antimoine en excès, pour détruire complètement les oxydes de plomb et éviter ainsi d'avoir des composés de plomb dans les réactifs épuisés.

Les réactifs épuisés ont été granulés, la soude remise en cycle et l'antimoniate, le stannate et éventuellement le plombate ont été réduits sans séparation en un alliage métallique qui a donné l'analyse suivante :

Sb = 97,27
Sn = 0,18
Cu = 0,21
Pb = 2,15
As = 0,07
Autres = 0,12

2e expérience

Il s'agissait de traiter les déchets de plomb (tuyauteries, lames, etc., hors d'usage, et avec quelques soudures). Après avoir fondu 3.000 kg. de ces déchets dans le four, nous avons prélevé un échantillon qui à l'analyse a donné :

Cu = 0,03
Sb = 1,64
Sn = 0,85
As = 0,10
Pb = 97,36

Les 3.000 kg. ont été traités par un mélange NaOH + NaCl et comme oxydant par NO_3Na. Température de régime constante : 400°.

Après un quart d'heure de traitement nous avons prélevé un échantillon qui à l'analyse a donné :

Sb = 1,35
Sn = 0,07

Après trois-quarts d'heure, sur un autre échantillon, nous avons trouvé :

Sb = 0,90
Sn = 0,00

Après une heure :

Sb = 0,87

Sur ces données, nous avons établi les constantes de vitesse K_2 pour Sb, et K_3 pour Sn. Voir courbes, table T. 13.

Détermination de K_2 pour Sb :

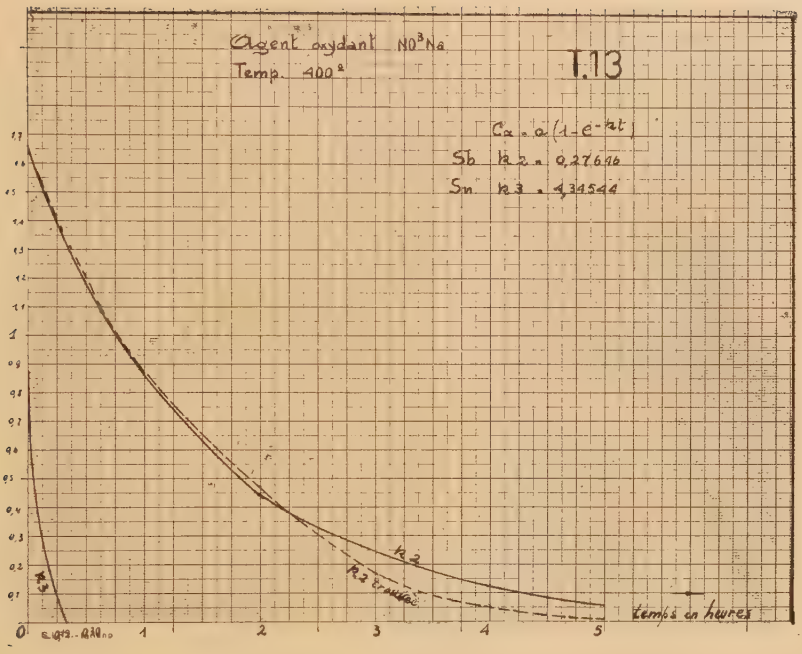
$$\frac{1,64}{1,64 - 0,77} = \frac{1,64}{0,87} = \text{Log de } 1,89 = 0,27646$$

Détermination de K_3 pour Sn :

$$\frac{0,85}{0,85 - 0,78} = \frac{0,85}{0,07} = \text{Log de } 12,2 = 1,08636$$

dans le cas présent le temps de lavage a été de 15 minutes, par suite en le rapportant à une heure comme pour les autres coefficients :

$$K_3 = 1,08636 \times 4 = 4,34544$$


Agent oxydant NO³Na
Temp. 400°
T.13
Ca . a(1-e^-kt)
Sb k2 = 0,27696
Sn k3 = 1,34544
k2
k2 travaux
k3
temps en heures
0
1
2
3
4
5

Il est aussi possible dans chaque cas d'exprimer le coefficient k en fonction de la température T, en rappelant que :

$$\frac{d\ Log\ k}{d\ T} - \frac{d\ Log\ k'}{d\ T} = \frac{Qv}{RT^2}$$

$$\frac{d\ Log\ k}{d\ T} = \frac{Q'}{RT_2} + B \text{ et } \frac{d\ Log\ k'}{d\ T} = \frac{Q''}{RT_2} + B$$

ou :

$$Q' - Q'' = Qv$$

et d'après Arrhenius :

$$\frac{d\ Log\ k}{d\ T} = \frac{Q'}{RT^2}$$

$$Log\ k = \frac{Q}{RT} + \text{const. ou } k. = \text{const. } e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Nous avons réuni les valeurs calculées théoriquement, et trouvées par analyse dans le tableau suivant :

Vitesse de destruction de Sb et Sn

Alliages de composition : Sb = 1,64 %, Sn = 0,85 %, traité pendant 5 heures au four-laveur. Oxydant NO_3Na. Température constante de 400°.

Temps en heures	Sb décomposé calculé	Sb restant calculé	Sb restant déterminé	Sn décomposé calculé	Sn restant déterminé
0	0	1,64	1,64	0	0,85
1/4	0,25	1,39	1,41	0,78	0,07
1/2	0,46	1,18	1,20	0,07	0
3/4	0,70	0,94	0,90	—	—
1	0,77	0,87	0,87	—	—
2	1,20	0,44	0,47	—	—
3	1,40	0,24	0,17	—	—
4	1,51	0,13	0,05	—	—
5	1,58	0,06	0,01	—	—

Les données de ce tableau nous ont servi pour établir les courbes du graphique T. 13.

On conçoit aisément en examinant les coefficients de vitesse de l'étain et de l'antimoine, qu'il est facile en partant d'un alliage de plomb qui contient ces deux éléments, d'obtenir comme nous avons déjà dit un premier produit contenant tout le stannate et l'arseniate avec très peu d'antimoniate, et un second produit contenant exclusivement l'antimoniate.

Les réactifs épuisés obtenus dans cette expérience ont été granulés, la soude remise en cycle, et l'antimoniate et le stannate, réduits à l'état métallique sans séparation, l'alliage obtenu a la composition suivante :

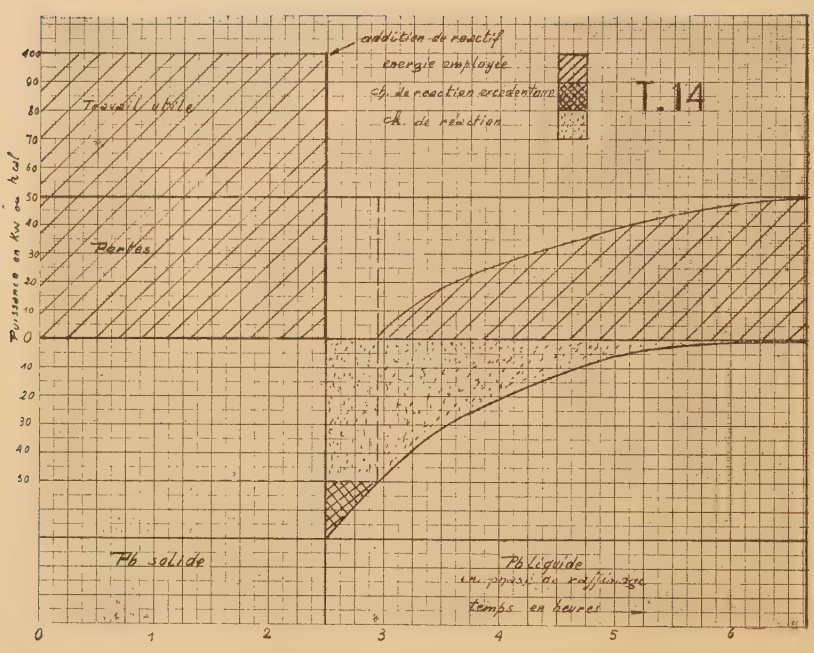
Sb = 67 %
Sn = 31 %
Pb = 1 %
Cu = 0,2 %
As + autres = 0,8 %

Le plomb raffiné obtenu, après un traitement supplémentaire pour éliminer le cuivre, a donné l'analyse suivante :

Cu = 0,01 %
Sb = 0,01 %
Pb = 99,98 %

Dans les deux expériences que nous venons de décrire, le rendement en plomb a été presque total.

Nous avons vu que les réactions sont exothermiques et que la chaleur dégagée est proportionnelle à la vitesse de réaction. Pour cette raison, lorsque le plomb à raffiner est très impur, et contient en particulier de l'étain, il y aura lieu au début du raffinage de faire tourner le four très lentement, ou de le munir d'un système de refroidissement, pour ne pas dépasser la température de régime. A titre d'exemple tableau T. 14, nous avons représenté (sans valeur numérique) en ordonnée la puissance du four, les pertes et la courbe déterminée par la chaleur de réaction ; en abscisse le temps, en sorte que le travail est représenté par l'intégrale de la puissance par le temps et exprimé en Kw/h ou en k/cal.


addition du réactif
énergie employée
ch. de réaction excédentaire
ch. de réaction
T. 14
Travail utile
Pertes
Puissance en Kw ou Kcal
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
Pb solide
Pb liquide
en passe au raffinage
temps en heures
0
1
2
3
4
5
6

VI) EMPLOI DIVERS ET AVANTAGES DU FOUR

A la suite de l'exposé que nous venons de faire, il est évident qu'un tel four peut être employé par les fonderies produisant le plomb d'œuvre à partir des minerais. Le plomb produit par les fours à cuve titrant en moyenne 97-98 % est versé à l'état liquide dans le four-laveur, on ajoute les réactifs fondus et on met le four en rotation. Si le plomb est à une température inférieure à 400°, la chaleur de réaction se chargera de le porter rapidement à cette température ; l'essentiel est de ne pas la dépasser.

Le réactif oxydant est introduit par le raccord (16). Le raffinage dure de 4 à 5 heures. Il n'est pas question dans cet exposé de faire un parallèle du point de vue économique avec l'appareil Harris. Nous n'avons pas des données directes sur cet appareil, néanmoins d'après l'exposé du Dr. A. S. Schott à l'assemblée générale des Métallurgistes Allemands et publiée sur la Rev. « Metall und Erz », XXIII (1926), F. 11, on peut éliminer avec cet appareil 1 % de Sb en 6 heures, tandis qu'avec le procédé par voie sèche il faut plus de 15 heures. Il est évident que le four que nous venons de décrire permet de diminuer encore le temps de raffinage.

De plus, alors que l'appareil Harris s'adapte aux grandes productions, le four-valeur est plus indiqué pour les petits producteurs.

Dans le raffinage des déchets de plomb, il présente de grands avantages, puisqu'il permet de traiter directement de petites quantités, et surtout des plombs très impurs, en employant un temps de raffinage relativement court. Dans le traitement des déchets à l'état solide, d'abord il fonctionne comme four de fusion sans exiger l'emploi d'un four de fusion supplémentaire.

Dans la pratique il s'est montré très utile pour le traitement des plaques d'accumulateurs. Nous dirons quelques mots sur la technique à suivre.

La plaque d'accumulateur est en général composée d'un réseau métallique en alliage plomb-antimoine (6-8 % d'Sb), représentant

à peu près 60 % en poids, et de 40 % d'oxydes. On charge dans le four une certaine quantité de réactif (sans oxydant) et à 390° on commence à ajouter les plaques. L'oxyde des plaques, échangera son oxygène avec l'antimoine.

Les oxydes de plomb présents dans les plaques sont en excès par rapport à l'antimoine contenu dans l'alliage des mailles. Après ce premier raffinage, on soutire le plomb, en laissant dans le four le réactif contenant un excès d'oxygène. Cet excès d'oxygène sera détruit par une nouvelle charge en alliage plomb-antimoine sans oxydes de plomb. Si on ne dispose pas d'alliages riches en antimoine pour cette opération, il est avantageux d'ajouter aux plaques contenant l'oxyde, une certaine quantité d'antimoine métallique provenant d'une opération précédente, afin de réduire ainsi tout l'oxyde contenu dans les plaques. L'antimoine introduit passera dans le réactif épuisé.

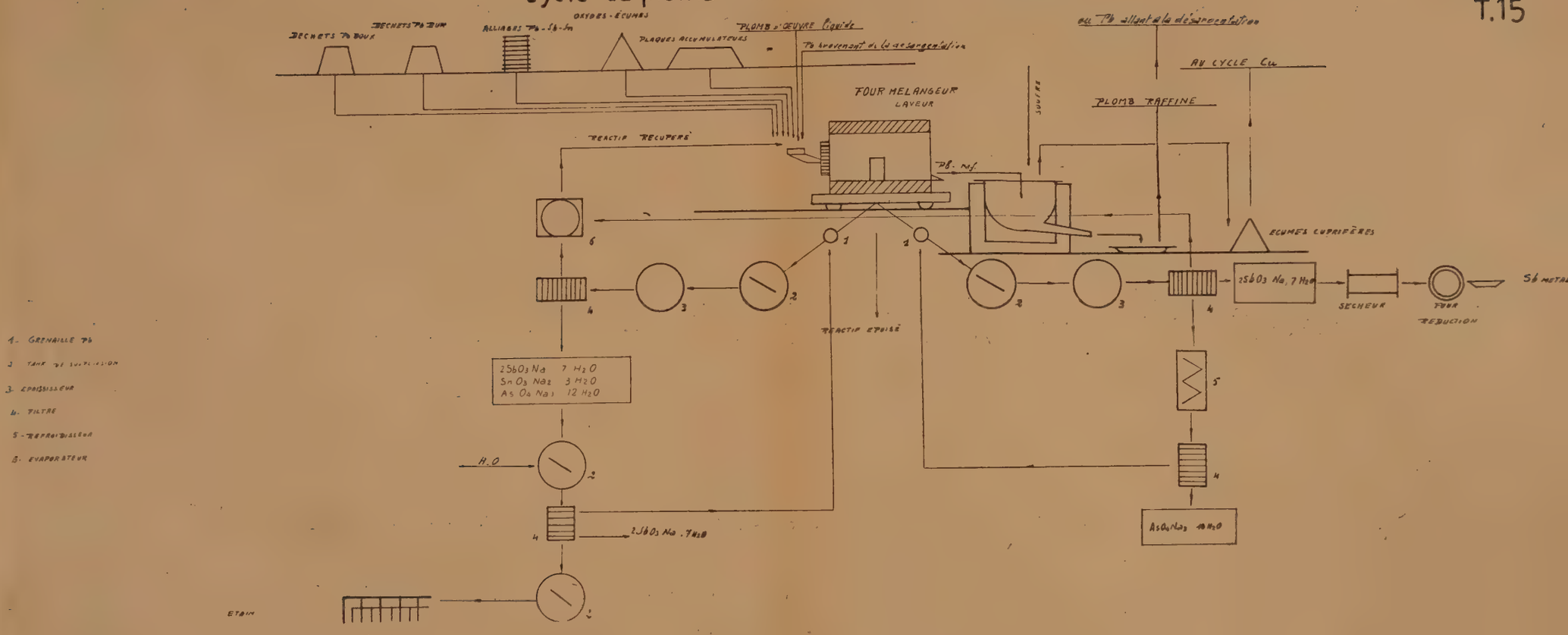
La température de régime du four peut dans ce cas être poussée sans inconvénient jusqu'à 450°, on obtient ainsi des vitesses de réaction bien supérieures à celles calculées dans le chapitre précédent.

Sans entrer dans le détail des prix de revient, nous possédons les données comparatives pour le raffinage des plombs de deuxième fusion à partir des déchets et des plaques par voie sèche, et par le traitement au four que nous venons de décrire, et ces données sont toutes en la faveur de ce dernier procédé.

Dans la figure T. 15 nous avons résumé le cycle de travail que l'on peut effectuer avec ce four.

cycle du plomb doux avec le four laveur

T.15



VII) MÉTHODES D'ANALYSES SUIVIES POUR LA DÉTERMINATION DES IMPURETÉS DU PLOMB

Les méthodes d'analyse suivies au cours des essais précédemment décrits sont les suivantes :

1) **Détermination de l'antimoine dans le plomb. Méthode volumétrique.**

Principe. — Sur la solution nitrique du plomb on fait réagir du permanganate de potassium avec un sel manganeux : on précipite le bioxyde de manganèse qui englobe l'étain, l'antimoine et le bismuth. Le précipité dissous dans NO_3H est traité par H_2S, on sépare le manganèse ; du nouveau précipité traité par le sulfure de sodium on sépare Sb, Sn, de Bi. On acidifie la solution des sulfosels ce qui précipite les sulfures d'étain et d'antimoine. Le précipité est dissous dans HCl contenant du brome et réduit avec du sulfite de sodium ; l'antimoine est titré avec une solution de bromate.

Mode opératoire. — On attaque avec 200 cm_3 de NO_3H au quart, 100 grammes d'échantillon, on chasse par ébullition les vapeurs nitreuses, on ajoute 100 cm_3 de NH_4OH jusqu'à formation d'un précipité persistant que l'on redissout dans la plus petite quantité possible de NO_3H. On ajoute 5 cm_3 de sulfate de manganèse (5 gr. SO_4Mn dans 100 cm_3) et 3 cm_3 de MnO_4K (solution N environ). On fait bouillir, on filtre. On redissout le précipité sur filtre avec HCl chaud 1: 1 et quelques gouttes d'eau oxygénée. S'il reste un résidu sur le filtre, on calcine le filtre dans un creuset de nickel et on attaque le résidu avec du peroxyde de sodium, après fusion on reprend avec de l'eau acidulée par HCl et on ajoute cette solution à la solution chlorhydrique précédente. On chasse l'excès de chlore par ébullition, et on réduit le volume à 50 cm_3, on ajoute 75 cm_3 de HCl, et 2 gr. de sulfate de sodium, on évapore à l'ébullition pour ramener le volume à 50 cm_3. On neutralise par l'ammoniaque l'excès d'acidité, et après dilution à 500 cm_3, on fait passer à chaud un courant de H_2S.

On filtre et lave avec de l'eau contenant H_2S et légèrement acidulée par HCl. Le filtre est traité dans une capsule de porcelaine avec 10 cm_3 de sulfure (100 gr/l), 1 gr. de soude et 10 cm_3 d'eau ; on laisse digérer pendant une heure et après dilution avec de l'eau on filtre. Le résidu dénommé R1, servira pour la détermination de Bi. Le filtrat est acidifié par SO_4H_2, et les sulfures précipités sont filtrés. Le filtre est repris par 30 cm_3 de HCl 1/5 et quelques gouttes de brome, jusqu'à dissolution du précipité ; après avoir éliminé par filtrage et lavage le papier-filtre on ajoute du sulfite de soude pour faire disparaître la coloration du brome. Après chauffage pour éliminer l'excès d'acide sulfureux et après addition de quelques gouttes de HCl et 100 cm_3 d'eau chaude, on titre à 80°C avec une solution de bromate de potassium N/100 (titrée avec une solution d'arsénite de sodium N/100), avec le méthylorange comme indicateur. 1 cm_3 de solution = 0,0006088 gr. de Sb.

Dans la solution provenant du titrage de l'antimoine — dénommée S — on détermine l'étain.

2) **Détermination de l'étain**

Principe. — A la solution S on ajoute du fer en poudre. L'étain passe de l'état tétravalent à l'état bivalent et est titré par voie iodométrique.

Mode opératoire. — A la solution S on ajoute 50 cm_3 de HCl 1/4, et on dilue à 350 cm_3 environ. On ajoute 1 gr. de bicarbonate de sodium (CO_3NaH) et une quantité de chlorure d'antimoine ($SbCl_3$ préparée en dissolvant dans 1 litre d'une solution chlorhydrique, 2 gr. de $SbCl_3$) pour amener le contenu en antimoine de la solution à 0,015 — 0,020 gr., et 3 gr. de fer en poudre.

A l'erlenmeyer contenant la solution on adapte un bouchon de caoutchouc à trois trous. A travers l'un de ces trous passera un tube coudé plongeant jusqu'au fond, à travers un autre passera un tube deux fois coudé dont l'extrémité libre plonge dans un becher contenant une solution de bicarbonate (10 gr. en 100 cm_3) ; le troisième trou sera bouché par une baguette de verre.

On chauffe la solution à douce ébullition en faisant passer CO_2 dans le premier tube, la réaction du fer terminée, on laisse refroidir sans interrompre le passage de CO_2, et à travers le troisième trou on verse 5 cm_3 d'une solution d'empois d'amidon, on introduit l'extrémité d'une burette contenant une solution d'iode N/100. Et on titre. 1 cm_3 correspond à 0,0005935.

D'après Treadwell cette méthode est connue sous le nom de méthode de Boller.

3) **Détermination du bismuth**

Principe. — Le résidu R1 provenant de la détermination de l'antimoine contient Bi sous forme de sulfure. En solution nitrique on précipite Bi sous forme de carbonate basique, on calcine et pèse à l'état d'oxyde.

Mode opératoire. — Le résidu R1 est séché et le filtre brûlé. On dissout ensuite le résidu dans une capsule de porcelaine avec 50 cm_3 de NO_3H 1/2 et quelques gouttes d'eau oxygénée ; après addition de 5 cm_3 de SO_4H_2 on évapore jusqu'à fumées blanches. On reprend par 100 cm_3 d'eau acidulée par SO_4H_2 ; on laisse décanter, on filtre et lave avec de l'eau contenant 0,7 % de sulfate d'ammonium. Le filtrat est neutralisé par une solution de soude. Après addition de 0,5 gr. de SO_3Na_2, on porte la solution à 60°C pendant une demi-heure. Le précipité de carbonate de bismuth est filtré et lavé avec de l'eau contenant du carbonate de sodium. On redissout le précipité avec NO_3H sur le filtre même, la solution ainsi obtenue est neutralisée par l'ammoniaque ; on ajoute 0,5 gr. de CO_3 $(NH_4)2$ et on fait bouillir jusqu'à odeur légèrement ammoniacale, on filtre et lave avec de l'eau chaude. Finalement on redissout une dernière fois le précipité par NO_3H, on reçeuille le filtrat dans un creuset de porcelaine taré, on évapore, calcine et pèse comme oxyde de bismuth :

$$p\ (Bi\ 0) \times 0{,}8970 = p\ Bi$$

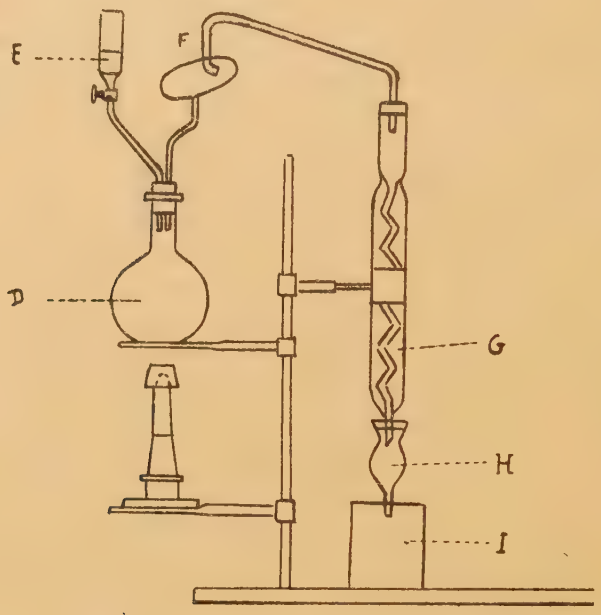
4) **Détermination de l'arsenic**

Principe. — On l'oxyde à l'état pentavalent ; après addition de chlorure ferrique, on précipite par la soude ; le précipité d'hydroxyde ferrique contient l'arsenic sous forme d'arseniate. L'arsenic est distillé sous forme de trichlorure et titré par iodométrie.

Mode opératoire. — On attaque 100 gr. d'échantillon avec la plus petite quantité possible d'acide nitrique. Quand l'attaque est finie, on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée et on fait bouillir; on introduit 10 cm_3 d'une solution de chlorure ferrique (préparée en dissolvant 35 gr. de $FeCl_3$ dans 200 cm_3 de HCl et en portant le tout à un litre).

La solution est neutralisée par NaOH, tout le fer précipite en même temps que le plomb. On filtre et on lave. Le précipité est repris par HCl et on répète une deuxième fois la précipitation par NaOH. Après filtration le précipité est repris par HCl, et la solution obtenue portée dans le ballon D de l'appareil distillateur. Après introduction en D, d'un volume double de HCl, de 1-2 gr. de chlorure cuivreux, 1-2 gr. de sulfate ferreux, on remplit le becher I avec de l'eau froide. On distille jusqu'à ce que le volume de D soit réduit de moitié. On ajoute encore 100 cm_3 de HCl et

1 gr. de chlorure cuivreux et 1 gr. de sulfate ferreux. On répète la distillation. Le distillat condensé en G est recueilli par la boule H qui plonge dans l'eau contenue en I. La solution de I est rendue légèrement ammoniacale, puis légèrement acide par HCl, on ajoute 15 gr. de bicarbonate de sodium, 0,3 gr. d'iodure de potassium, quelques gouttes d'empois d'amidon et on titre avec



une solution d'iode N/100. La réaction peut être écrite de la manière suivante :

$$As_2O_3 + 2\ H_2O + 4\ I \rightleftarrows 4\ HI + As_2O_5$$

$$I\ \text{at-g de}\ I = \frac{As_2O_3}{4} = 49{,}48\ \text{gr.}\ As_2O_3$$

La réaction étant reversible, on déplace l'équilibre en ajoutant un bicarbonate alcalin, qui ne détruit pas l'iode (Treadwell).

5) **Détermination du cuivre. Méthode électrolytique**

Principe. — Dans une solution ammoniacale de plomb, on précipite par addition de sulfure de sodium les impuretés contenues dans le métal sous forme de sulfures. De la solution de ces derniers on sépare le plomb encore présent, puis le fer, le nickel, le zinc et l'argent du bismuth, du cuivre et du cadmium ; dans la solution résiduelle on détermine le cuivre par voie électrolytique.

Mode opératoire. — On attaque 200 gr. d'échantillon dans un becher de 2.000 cm_3 au bain-marie. A la solution on ajoute 70 cm_3 de SO_4H_2, et quelques gouttes d'une solution de ClNa pour précipiter l'argent. Après dépôt du sulfate de plomb ainsi formé, on décante le liquide. Le précipité est repris en deux ou trois fois par de l'eau acidulée par NO_3H ; les solutions décantées sont ajoutées à la première. La solution (avec les eaux de lavage) est neutralisée par l'ammoniaque en excès, après addition de 50 cm_3 de sulfure de sodium on laisse reposer 2 heures. Le précipité des sulfures (qui contient encore des traces de sulfate de plomb) est filtré, lavé avec une solution contenant du sulfure de sodium, redissous par NO_3H sur le filtre même et lavé. A la solution ainsi obtenue on ajoute 15 cm_3 de SO_4H_2 et on évapore jusqu'à fumées blanches au bain de sable. On reprend par l'eau, on filtre et élimine le précipité de sulfate de plomb. Le filtrat est neutralisé par l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement acide, après addition d'un gramme de sulfate d'ammonium on soumet la solution à un courant de H_2S pendant une demi-heure à 50-60°C.

On filtre les sulfures, et on lave avec de l'eau saturée de H_2S. La solution dénommée S_2 peut servir pour la détermination du fer et du zinc. Le précipité est traité sur le filtre même par du sulfure de sodium à chaud pour éliminer les traces éventuelles de As, Sb, Sn; on dissout ensuite sur le filtre même par une solution nitrique chaude. A la solution ainsi obtenue sont ajoutés 10 cm_3 de SO_4H_2, on évapore jusqu'à fumées blanches. On reprend par l'eau, on neutralise par la soude et on traite par du carbonate de sodium en excès, après addition de 10 cm_3 d'une solution de KCN (200 gr/l), on filtre. Le précipité est lavé avec de l'eau contenant de petites quantités de carbonate de sodium et de cyanure de sodium ou de potassium. Au filtrat on ajoute 5 cm_3 de la solution de cyanure et quelques gouttes de sulfure de sodium. Si un précipité se forme (sulfure de cadmium) on le filtre, et le lave avec de l'eau contenant du sulfure de sodium. Ce précipité dénommé R_2 servira à la détermination du cadmium. Le filtrat est porté sous une hotte ventilée, après addition de 20 cm_3 de SO_4H_2 et 5 cm_3 de NO_3H et évaporé presque à sec. Après refroidissement on le dilue par 200 cm_3 d'eau, on le neutralise par l'ammoniaque et on le rend nettement acide par 5 cm_3 de SO_4H_2 en excès. Cette solution est électrolysée en employant une cathode en platine de Winkler, et une anode en spirale. Durée de l'électrolyse : 4 heures environ. Intensité du courant : 0,5 — 0,8 Amp.

6) **Détermination du cadmium**

Principe. — Dans le résidu R_2 provenant de la détermination du cuivre, on transforme le sulfure de cadmium en sulfate, et on le pèse comme tel.

Mode opératoire. — On dissout sur filtre le résidu R_2, provenant de la détermination du cuivre, avec HCl chaud et on lave avec de l'eau chaude. Le filtrat est réduit de volume et placé dans un creuset de porcelaine taré. Après addition de quelques gouttes de SO_4H_2 on évapore jusqu'à fumées blanches et on calcine à 600°C. On pèse le sulfate de cadmium, son poids multiplié par 0,5392 donne Cd.

Le cadmium peut être aussi déterminé par voie colorimétrique; dans ce cas au résidu dissous dans l'HCl on ajoute quelques gouttes de KCN et 5 cm_3 d'eau saturée par H_2S. La comparaison est faite avec une solution type de cadmium traitée dans les mêmes conditions.

7) Détermination du fer

Principe. — De la solution S_2 provenant de la détermination du cuivre, on précipite le fer par l'ammoniaque et on pèse Fe_2O_3.

Mode opératoire. — La solution S_2 est évaporée jusqu'à 100 cm_3 pour chasser H_2S, on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée et on fait bouillir pour en chasser l'excès. Après addition de 1 gr. de chlorure d'ammonium on précipite l'hydrate de Fe par l'ammoniaque. On répète une deuxième fois la précipitation. L'hydrate est calciné et pesé comme Fe_2O_3. Sur les filtrats S_3 on déterminera le zinc.

8) Détermination du zinc

Principe. — De la solution S_3 provenant de la détermination du fer, on précipite le zinc sous forme de sulfure et on le pèse à l'état d'oxyde.

Mode opératoire. — La solution S_3 est portée à l'ébullition pour chasser l'excès d'ammoniac, puis neutralisée le plus exactement posisble par SO_4H_2 en employant le méthylorange comme indicateur.

Le volume de cette solution sera de 200 cm_3 environ ; après addition de 3 gr. de sulfate d'ammonium on ajoute 20 cm_3 de SO_4H_2 ; l'acidité doit se rapprocher le plus possible de N/100.

Cette solution portée à 80°C est soumise à un courant de H_2S pendant une heure. On filtre et on lave avec de l'eau contenant du sulfate d'ammonium. Le filtrat S_4 servira à la détermination du nickel.

Le précipité est lavé à nouveau avec une solution d'acétate d'ammonium, jusqu'à disparition des ions SO_4 ; le précipité est redissous dans la plus petite quantité possible de HCl chaud en recueillant le filtrat dans un creuset de porcelaine taré. Le contenu du creuset est évaporé à sec, on ajoute 5 cm_3 d'eau et un excès d'oxyde de mercure HgO, on évapore de nouveau à sec ;

la masse évaporée doit conserver encore une nette coloration jaune. On calcine sous une hotte ventilée et on pèse. Le poids du résidu (ZnO) multiplié par 0,8034 donne Zn.

9) **Détermination du nickel**

Principe. — De la solution S_4 provenant de la détermination du zinc, on précipite le nickel par une solution de diméthylglyoxime.

Mode opératoire. — On fait bouillir la solution S_4 provenant de la détermination du zinc pour chasser l'excès de H_2S, puis on évapore à 100 cm_3. On la rend légèrement ammoniacale et on précipite à 60-80°C le nickel par une solution alcoolique de diméthylglyoxime préparée en dissolvant 1 gr. de $(CH_3)_2\ C_2\ (NOH)_2$ dans 100 cm_3 d'alcool éthylique. On laisse déposer le précipité, et on filtre sur creuset de Gooch. Après dessication à l'étuve à 110-120°C on pèse. Le poids multiplié par 0,2032 donne Ni.

10) **Détermination de l'argent. Méthode par voie sèche**

Principe. — L'argent contenu dans le plomb est déterminé par coupellation.

11) **Détermination de l'argent. Méthode par voie humide**

Principe. — Le plomb est dissous dans l'acide nitrique et tartrique. L'argent est précipité comme iodure et pesé comme tel.

Mode opératoire. — On attaque 100 gr. d'échantillon dans un bêcher de 800 cm_3, avec 1 gr. d'acide tartrique et 400 cm_3 de NO_3H 1/4. Après attaque et ébullition pour chasser les vapeurs nitreuses, on laisse refroidir et on filtre sur creuset de Gooch, le précipité est inutilisé. Le filtrat est chauffé à 50-60°C, et en agitant on ajoute 5 cm_3 d'une solution d'iodure de potassium (18 gr/l), on maintient pendant 15 minutes à 50°C en évitant la lumière directe. Le précipité d'iodure d'argent est filtré, lavé et pesé dans un creuset de Gooch. On porte à l'étuve à 110°C et après dessication on pèse. Le poids de l'iodure d'argent multiplié par 0,40 donne Ag.

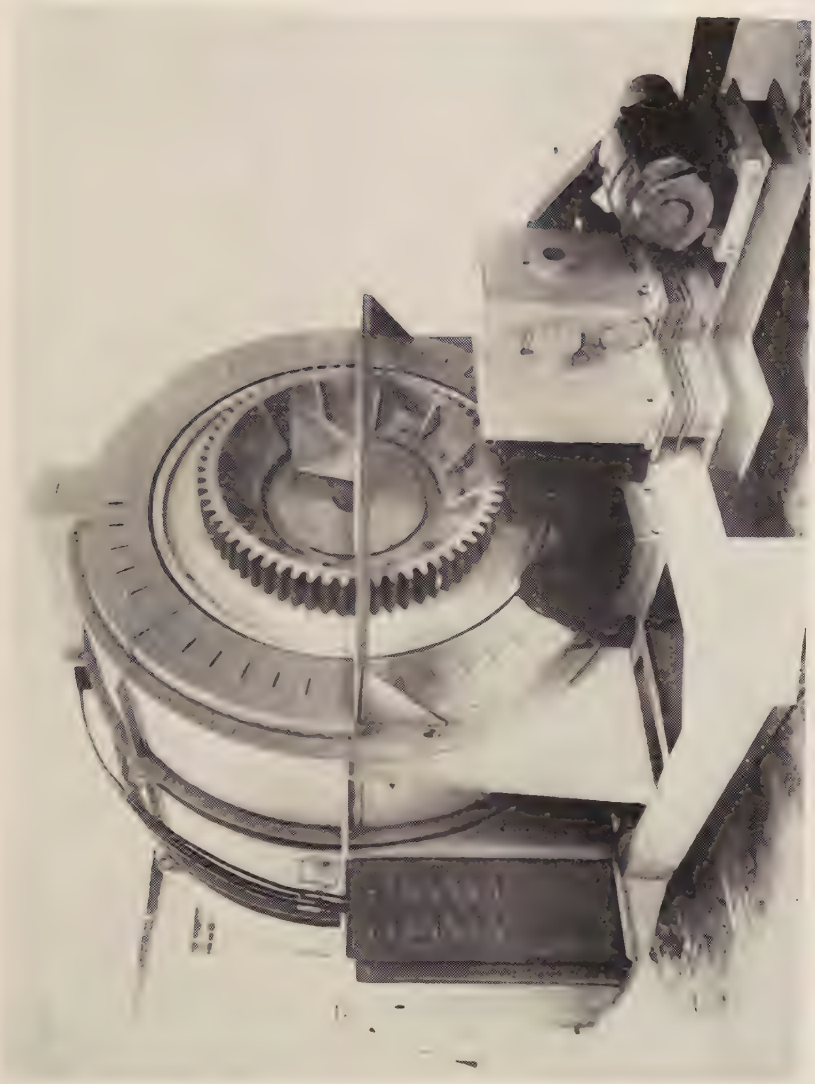


PLANCHE I

Planche II

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

J'ai donné un exposé des méthodes par voie sèche et par voie humide généralement suivies pour purifier le plomb et en particulier le procédé Harris qui consiste à traiter vers 400-500° un plomb impur par un mélange fondu de soude, de chlorure de sodium et d'un oxydant constitué par du nitrate ou du chlorate de sodium. Les impuretés sont oxydées et solubilisées par le réactif. Un dégagement de chaleur accompagne l'oxydation, il suffit par suite d'un apport très faible de combustible pour maintenir la température constante.

L'appareillage comporte principalement un récipient cylindrique muni d'un agitateur.

La méthode que j'ai préconisée est d'un point de vue chimique celle d'Harris, son originalité réside dans l'emploi d'un four rotatif pourvu d'aubes courbes susceptibles d'assurer la circulation continue du plomb liquefié en nappes minces dans le réactif laveur.

Ce dispositif présente des avantages notables : Il permet d'augmenter la quantité de réactif relativement à un même poids de matériel initial, de diminuer la durée des lavages, de traiter des plombs très impurs, de s'adapter à des productions moyennes et petites, d'être réalisé sur socle mobile.

Le procédé a été expérimenté avec succès sur un alliage de 10 % d'antimoine et sur des déchets de plomb. Le titre en antimoine de l'alliage s'est abaissé jusqu'à 0,05 % après 10 heures de brassage avec la solution saline, celui des déchets de plomb à 0,01 % au bout de 5 heures de traitement, cependant que, dans ce dernier cas, l'étain était complètement éliminé.

L'étude comporte en outre un exposé très détaillé des méthodes d'analyses chimiques propres à déterminer la teneur en plomb et en impuretés des matières premières et des produits purifiés.

J'espère que le nouveau four inventé réalisé et mis au point en vue de purifier le plomb par voie humide pourra jouer un rôle utile dans la métallurgie de ce métal.

BIBLIOGRAPHIE

Nous avons consulté les ouvrages suivants :

L. Guillet. — Métallurgie du plomb.

C. Schnabel. — Traité de métallurgie générale.

E. Proust. — Métallurgie des métaux autres que le fer.

E. Molinari. — Trattato di chimica generale inorganica applicata all'industria.

Soc. Montevecchio. — Notizie sull'industria del piombo e dello zinco in Italia.

A. S. Schott. — Raffinage du plomb suivant le procédé Harris.

J. Eggert et Lothar Hock. Traité de chimie physique.

Villavecchia. Chimica analitica applicata.

M. Mainardis. — I forni elettrici.

D. Franceschielli. — Riscaldamento elettrico.

G. Castelfranchi. — Fisica sperimentale e applicata.

F. P. Treadwell. — Traité de chimie analytique.

VU *Le Président de la Thèse :*

MOREAU.

VU : *Le Doyen :*

MOREAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Caen, le 2 février 1955.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université :

DAURE.